BAND 130 MÄRZ 1953 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
JUN 2 '53

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

INHALT

Aus dem physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen
Pawlowski, J., Bestimmung des Reibungsgesetzes der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten aus den Viskositätsmessungen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (mit 1 Abb.) 129
Aus der Chemischen Abteilung am Hygien. Institut der Universität Kiel
Thiele, H. und H. Kettner, Über Huminsäuren (mit 22 Abb.) 131
Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
Ehlers, J. F., Komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit Natriumhydroxyd (mit 7 Abb.) 161
Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
Ehlers, J. F. und F. Heske, Komplexe Natrium-Phenol-Hydroxyde (mit 3 Abb.) . . 165
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad und den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)
Narain Tewari, S. und S. Ghosh, Untersuchungen über die Natur des hydratisierten Aluminiumoxyds, Teil III: [Die Abhängigkeit des Oxydcharakters von der Adsorption verschiedenartiger Ionen an verschiedenen Proben amphoterer Oxyde] 167
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad und den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)
Narain Tewari, S. und S. Ghosh, Untersuchungen über die Natur des hydratisierten Chromoxydes, Teil IV: [Die Löslichkeit verschiedener Proben wäßrigen Oxydes in Schwefelsäre] (mit 2 Abb.) 169
Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Staublabor) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. Karl Thomas)
Kändler, W. und L. Miller, Ein neuer Sedimentationsapparat (mit 5 Abb.) 172
Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizinisch-Biologischen Laboratorium Poppenhausen a. d. Wasserkuppe
Lauer, F. J., Zerteilung und Trennung von Kolloiden [Isolierung und Anreicherung von biologischen Wirkstoffen durch thermische Kapillaranalyse] 176
Bücherbesprechungen 177
Referate 180

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 130 März 1953 Heft 3

Aus dem physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen

Bestimmung des Reibungsgesetzes der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten aus den Viskositätsmessungen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters

Von J. Pawlowski

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Februar 1953)

Die Wiedergabe der Meßwerte der an einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit durchgeführten Viskositätsbestimmungen mittels der sogenannten Fließkurve hat bekanntlich den Vorzug, unabhängig von den speziellen Dimensionen des bei der Messung benutzten Viskosimeters zu sein.

Diese Fließkurven sind jedoch an die jeweilige Viskosimeterart gebunden, so daß ein unmittelbarer Vergleich zweier an verschiedenen Viskosimetertypen ermittelten Fließkurven im allgemeinen nicht möglich ist.

Der Grund hierfür liegt bekanntlich darin, daß eine Fließkurve nicht nur die rheologischen Eigenschaften der untersuchten Substanz, sondern auch ihre Wechselwirkung mit der jeweils benutzten Meßapparatur zum Ausdruck bringt.

Die eigentlichen, von der Beeinflussung durch die Meßapparatur ungestörten rheologischen Eigenschaften der Substanz werden erst durch das sogenannte Reibungsgesetz erfaßt.

Die Ermittlung des Reibungsgesetzes aus der Fließkurve bildet eine der wesentlichsten Aufgaben der phänomenologischen Rheologie und läuft stets auf die Auflösung einer dem Strömungsvorgang entsprechenden Integralgleichung hinaus. Für die Kapillarströmung ist dieses Problem von Weißenberg (1) in exakter Weise gelöst worden.

Eine entsprechende Auflösungsformel für das Rotationsviskosimeter wurde von Mooney (2) angegeben. Darin ist das Reibungsgesetz durch eine Taylor-Reihe dargestellt, deren Bestimmung das fortwährende Differenzieren der experimentell ermittelten Fließkurve erfordert. Da bekanntlich ein derartiges Differenzieren mit immer steigender Ungenauigkeit verbunden ist, schlugen I. M. Krieger und S. H. Maron (3) eine andere Methode vor. Diese Auswertungsmethode setzt einen variablen Zylinderradius voraus und wurde von den beiden Verfassern dahingehend vereinfacht, daß nur noch zwei verschiedene Verhältnisse der Zylinderradien benötigt werden.

Jedoch selbst diese Beschränkung ist von dem Standpunkt der Meßtechnik aus gesehen noch unbefriedigend. Es erscheint daher von Bedeutung, nach einer neuen Methode zu suchen, die eine exakte Bestimmung des Reibungsgesetzes aus einer einzigen Fließkurve des Rotationsviskosimeters gestattet, ohne daß dabei erforderlich wäre, diese Fließkurve fortlaufend zu differenzieren.

Im nachfolgenden soll eine solche Methode entwickelt werden.

Wir gehen von der bekannten Beziehung (3) für das Rotationsviskosimeter aus

$$\Omega = \frac{1}{2}\int_{\alpha^2\tau_1}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau}\, d\tau \qquad [1]$$

Darin bedeuten:

τ = die lokale Schubspannung,
$f(\tau)$ = die lokale Schergeschwindigkeit,
$\alpha = \frac{R_1}{R_2} < 1$ = das Verhältnis des inneren Radius zum äußeren,
Ω = die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden äußeren Zylinders,
τ_1 = die Schubspannung an dem inneren Zylinder.

Der Zusammenhang zwischen Ω und τ_1 ist durch das Experiment gegeben (Fließkurve), dagegen stellt $f(\tau)$ das zu bestimmende Reibungsgesetz dar.

Wird Ω als eine Funktion von τ_1 aufgefaßt, so ergibt sich nach dem einmaligen Differenzieren der Beziehung (1) nach τ_1 eine Funktionalgleichung für f

$$f(\tau_1) - f(\alpha^2\tau_1) = 2\,\tau_1 \frac{d\Omega}{d\tau_1} \qquad [2]$$

Diese Funktionalgleichung bildet den Ausgangspunkt bei Mooney (2) für sein Verfahren zur Bestimmung der Funktion f.

Im Gegensatz dazu wählen wir einen anderen Weg, der auch bei ähnlichen Problemen Aussicht auf Erfolg bietet:

Es liege eine Funktionalgleichung vom Typ

$$\varphi\{g(x)\} = F\{\varphi(x); x\} \qquad [3]$$

mit der zu bestimmenden Funktion φ und den vorgegebenen Funktionen $g(x)$ und $F(\varphi; x)$ vor, wobei F auch die Ableitungen $\varphi^{(n)}(x)$ enthalten darf.

Diese Funktionalgleichung kann als eine Integralgleichung

$$\int_a^b \delta\{g(x) - y\}\,\varphi(y)\,dy - F\{\varphi(x); x\} = 0 \qquad [4]$$

mit der δ-Funktion von Dirac (4) als Kern $K(x, y)$ dargestellt werden. Die Integrationsgrenzen müssen der Beziehung

$$a < g(x) < b \qquad [4a]$$

genügen und können sonst beliebig gewählt werden.

Im speziellen Fall

$$F\{\varphi(x); x\} = \varphi(x) - h(x) \qquad [5]$$

mit vorgegebener Funktion $h(x)$ geht die Gl. [4] in eine lineare Fredholm-Integralgleichung zweiter Art über

$$\varphi(x) - \int_a^b \delta\{g(x) - y\}\,\varphi(y)\,dy = h(x) \qquad [6]$$

die in der Operatorensymbolik mit dem Δ-Operator für den δ-Kern folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$(1 - \Delta)\,\varphi = h \qquad [7]$$

Die Auflösung dieser Integralgleichung ist durch die Reihe von C. Neumann (5) gegeben, wobei allerdings auf deren Konvergenz geachtet werden muß:

$$\varphi = (1 - \Delta)^{-1} h = (1 + \Delta + \Delta^2 + \ldots) \cdot h = \sum_{k=0}^{\infty} \Delta^k h \qquad [8]$$

Hier bedeuten:

$$\begin{aligned} \Delta^0 h &= h(x) &&= h(g^0 x) \\ \Delta^1 h &= h\{g(x)\} &&= h(g^1 x) \\ \Delta^2 h &= h\{g[g(x)]\} &&= h(g^2 x) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Delta^k h &= h\{\ldots\} &&= h(g^k x) \end{aligned} \qquad [8a]$$

wobei zur Abkürzung in ersichtlicher Weise der Operator g^k eingeführt ist.

Die Lösung von [7] lautet dann:

$$\varphi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} h(g^k x) \qquad [9]$$

Hiermit sind die mathematischen Voraussetzungen zur Auflösung der Funktionalgleichung [2] geschaffen.

Es ist

$$\begin{aligned} g(x) = gx &= \alpha^2 x \quad (x = \tau_1) \\ g^2 x &= \alpha^4 x \\ &\cdots\cdots\cdots \\ g^k x &= \alpha^{2k} x \end{aligned} \qquad [10]$$

ferner

$$h(x) = 2x\frac{d\Omega}{dx} = 2x\,\Omega'(x) \qquad [10a]$$

Somit ist der allgemeine Term aus [9] durch

$$h(g^k x) = 2(\alpha^{2k} x) \cdot \Omega'(\alpha^{2k} x) \qquad [10b]$$

gegeben, und die Auflösung der Funktionalgleichung [2] lautet daher

$$\boxed{f(\tau) = 2\tau \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \cdot \Omega'(\alpha^{2k} \cdot \tau).} \qquad [11]$$

Diese Auflösungsformel kann auch durch unmittelbare Iteration aus der Funktionalgleichung [2] gewonnen werden.

Damit ist das gesteckte Ziel, aus einer mittels eines Rotationsviskosimeters gewonnenen Fließkurve durch eine einmalige Differenzierung das Reibungsgesetz zu ermitteln, erreicht; denn sofern $lim\ \Omega'$ bei $\tau_1 \to 0$ endlich bleibt — und dies ist für die nicht verschwindende Anfangsviskosität der Substanz stets erfüllt —, konvergiert die Reihe [11] absolut.

Durch das Einsetzen von [11] in [2] überzeugt man sich außerdem davon, daß es sich tatsächlich um eine richtige Lösung von [2] handelt.

Für die Zähigkeit erhält man aus [11] die Beziehung

$$\boxed{\frac{1}{\eta(\tau)} = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \cdot \Omega'(\alpha^{2k} \tau)} \qquad [12]$$

In der Abb. 1 ist noch das graphische Verfahren zur Bestimmung des Reibungsgesetzes angedeutet:

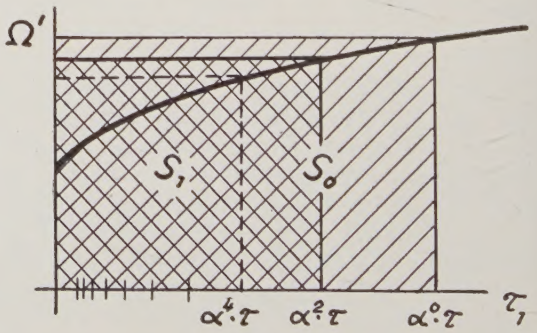


Abb. 1

Es sind gemäß der Beziehung [11] die Flächen S_k der Rechtecke aufzusummieren, deren Basis sich in geometrischer Progression verkleinert.

$$f(\tau) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} S_k \qquad [13]$$

Besonders einfach ist das Ergebnis, wenn die Fließkurve in Form eines Polynoms in τ vorliegt.

Es sei

$$\Omega'(\tau) = \sum_{i=0}^{n} p_i \tau^i \qquad [14]$$

gegeben.

Dann geht [12] in

$$\frac{1}{\eta} = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \sum_{i=0}^{n} p_i \alpha^{2ki} \tau^i =$$

$$= 2 \sum_{i=0}^{n} p_i \tau^i \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2(i+1)k} = \sum \frac{2 p_i}{1 - \alpha^{2(i+1)}} \cdot \tau^i$$

über.

Daraus folgen die Transformationsformeln für $\Omega'(\tau_1)$ und $\frac{1}{\eta(\tau)}$

$$\boxed{\begin{aligned} \Omega' &= \sum_{i=0}^{n} p_i \tau_1^i \\ \frac{1}{\eta} &= \sum_{i=0}^{n} \frac{p_i}{\varkappa_i} \tau^i \end{aligned}} \qquad [15]$$

mit $$2 \varkappa_i = 1 - \alpha^{2(i+1)} \qquad [15a]$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß dieselbe Methode auch auf die Strömung der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten zwischen den zwei koaxialen und sich relativ zueinander in der Achsenrichtung bewegenden Zylindern zur Bestimmung des Reibungsgesetzes angewandt werden kann.

Für die wertvolle Diskussion und Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Dr. W. Meskat auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Reibungsgesetzes der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten entwickelt, die im Gegensatz zu dem anderen bekannten Verfahren lediglich eine einzige mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters gewonnene Fließkurve benötigt, wobei außerdem nur ein einmaliges Differenzieren dieser Fließkurve erforderlich ist.

Literatur

1) Herzog, R. O. und K. Weißenberg, Kolloid-Z. **46**, 277 (1928).
2) Mooney, M., Rheology **2**, 210 (1931).
3) Krieger, I. M., S. H. Maron, J. Appl. Phys. V **23**, Nr. 1, S. 147 (Januar 1952).
4) Siehe z. B. H. Franke, Lexikon d. Physik, S. 166, Bd. I (Stuttgart 1950).
5) Siehe z. B. G. Kowalewski, Integralgleichungen (Berlin-Leipzig 1930).

Aus der Chemischen Abteilung am Hygien. Institut der Universität Kiel

Über Huminsäuren

Von Heinrich Thiele und Helmut Kettner

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1953)

I. Definition

Huminsäuren wurden bisher als saure, dunkelbraune, hydrophile Substanzen aus Torf, Moor, Casseler Braun, Gartenerde oder Braunkohle definiert. Eine einheitliche chemische Formel und Struktur ist nicht gefunden worden. Aus den qualitativen und quantitativen Analysen geht hervor, daß Huminsäuren aus C, H und O zuweilen mit N, S, P in einem nicht konstanten Verhältnis bestehen. Nachdem es Eller gelungen war, aus Phenolen und Polyphenolen künstliche Huminsäuren darzustellen, hat man Huminsäuremodelle auf C_6-Ringbasis zu formulieren versucht. Später hat sich herausgestellt, daß man Huminsäuren nicht nur aus Phenolen der Benzolreihe, sondern auch aus anderen ähnlichen Ringsystemen durch Oxydation darstellen kann.

Die Unmöglichkeit, eine definierte chemische Formel aufzustellen, während ohne Zweifel ein einheitliches kolloidchemisches Verhalten vorliegt, hat uns bewogen, nach dem Prinzip ihres kolloiden Feinbaus zu suchen. Es ist gelungen, das Bauprinzip zu klären und durch experimentelle Versuche zu fundieren.

Huminsäuren sind demnach polymere kolloide Substanzen, die sich aus Polyonen zusammensetzen, die Polyonen wiederum aus Mononen (Grundbausteinen) und diese aus den Mikrobausteinen.

Der Mikrobaustein besteht aus:

a) Kern,
b) Brücke und
c) reaktiven Gruppen.

Beispiel: Kern = C_6-Ring
Brücke = — O —
reaktive Gruppe = OH

Der Kern, etwa ein C_6-Ring, bildet das Gerüst des Mikrobausteins. Am Kern be-

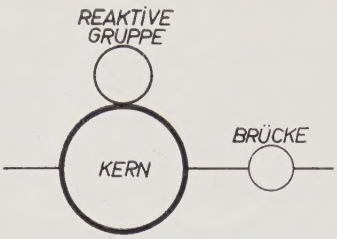
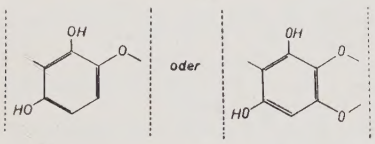


Abb. 1. Schema eines Mikrobausteines

finden sich die reaktiven Gruppen, wie etwa —OH-Gruppen. Schließlich ist der Kern mit anderen Kernen verbunden, was über eine Brücke geschieht, wie eine Sauerstoffbrücke. Die Bindung der Kerne kann auch durch eine Doppelbrücke erfolgen, was zu einem tricyklischen System führt. Etwa 10 solcher Mikrobausteine bilden die Mizelle — das Monon.

Das einfachste Modell eines Mikrobausteines würde dann folgendermaßen aussehen:



Andere Gruppen wie —OCH_3, —SO_3H können an Stelle von —OH vorliegen, müssen aber nicht vorhanden sein. Auf diese Weise kommt man zu folgender Einteilung:

1. obligate Gruppen:
   a) Kern etwa C_6-Ring,
   b) Brücke etwa —O—,
   c) reaktive Gruppen etwa —OH.
2. fakultative Gruppen:
   —COOH, —CH_3, —SO_3H, —PO_3H_2, —OCH_3, —NH_2, —NH—, =N—.

a) Die Kerne können allgemein aus einfachen hexa-, penta- oder kondensierten Ringen, wie etwa Benzol, Naphthalin, Anthrazen, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyridin, Indol oder aus cyklischen benzolähnlichen Verbindungen bestehen.

b) Die Brücken haben die Aufgabe, die Bausteine miteinander zu verbinden. Sie können aus —O—, —NH—, —CH_2—, oder —S— bestehen.

c) Reaktive Gruppen, wie Hydroxylgruppen, befinden sich am Kern und sind für die Azidität, die Hydrophilie, das Basenaustauschvermögen und für den Gerbstoffcharakter verantwortlich.

Die fakultativen Gruppen substituieren ebenfalls den Kern und beeinflussen das Verhalten der Huminsäuren. Sie zählen zu den reaktiven Gruppen. So wird eine —SO_3H-Gruppe die Azidität, die Hydrophilie und das Basenaustauschvermögen erhöhen. Eine —NH_2-Gruppe wird die Hydrophilie erhöhen, aber ampholytischen Charakter ergeben. —OCH_3 an Stelle von —OH kann vom Lignin her vorhanden sein.

Wir müssen die Huminsäuren als polymere Polyphenole benzolähnlicher Ringsysteme vom Mizellgewicht etwa 1 000 definieren.

Diese Definition erstreckt sich auch auf die Hymatomelansäuren und Fulvosäuren mit der Besonderheit, daß das Mizellgewicht oder der Polymerisationsgrad in der Reihe

Huminsäure — Hymatomelansäure — Fulvosäure

abnimmt.

Fulvosäuren, Hymatomelansäuren, Huminsäuren und Humine können aus demselben Mikrobaustein aufgebaut sein und nebeneinander bestehen. In der Natur wird ein Gemisch aus diesen polymerhomologen Stoffen vorliegen, welche außerdem aus verschiedenen Mikrobausteinen aufgebaut sein können, weil der Inkohlungsvorgang bei gleichen Bedingungen an vielen Stoffen mit verschiedenem Kern ansetzt, wie Lignin oder Zellulose.

II. Darstellung

Die Darstellung der Huminsäuren kann erfolgen durch:

A. Abtrennen aus natürlichen Stoffen;
B. Aufbau oder Kondensation aus Monomeren;
C. Abbau oder Dispersion;
D. Topochemische oder permutoide Umwandlung.

A. Abtrennen aus natürlich vorkommenden Stoffen

Die älteste bekannte Methode zur Gewinnung von Huminsäuren stammt aus dem Jahr 1786. F. K. Achard (2) gewann Huminsäure durch Extraktion von Torf mit Alkalilauge und nachfolgendem Ansäuern mit Schwefelsäure.

Diese Methode ist heute noch die gebräuchlichste, doch treten Unterschiede hinsichtlich der Art und der Konzentration der Lauge, der Einwirkungsdauer und der Einwirkungstemperatur auf. Dabei ist zu beachten, daß die Menge der in Lösung gehenden Huminsäure mit der Konzentration der Lauge, der Zeit und der Temperatur zunehmen kann.

Da die Huminsäuren in der Natur nicht in reinem Zustand vorkommen, müssen sie

von Fremdbestandteilen befreit werden. Als solche sind Bitumen, Fette und Wachse und anorganische Tonmineralien zu nennen. Von den zahlreichen Vorschlägen der einzelnen Forscher zur Gewinnung von Huminsäuren sei hier zunächst der große Rahmen dieser Methoden wiedergegeben.

α) Vorbereitung.
β) Extraktion.
γ) Fällung.
δ) Reindarstellung.

α) Vorbereitung

1. Ausgangsmaterialien. Als Ausgangsmaterialien dienen vor allem Torf, Casseler Braun, Humuserde, Hochmoortorf oder Braunkohle.

2. Trocknen der Ausgangssubstanz. Wenn der Gehalt an Huminsäure bestimmt werden soll, empfiehlt es sich, die Ausgangssubstanz zu trocknen. Dieses soll möglichst bei niederer Temperatur vor sich gehen, höchstens bei 70°. Gut läßt sich im Hochvakuum bei 35° trocknen. Einige Forscher nehmen luftgetrocknete Proben.

3. Zerkleinern. Die Ausgangssubstanz soll möglichst gut gemahlen oder im Mörser zerrieben sein.

4. Entfernen von Bitumen, Wachsen und Fetten. Das zerkleinerte Gut wird im Soxleth mit Benzol extrahiert, wobei die organischen lipoiden Beimengungen in Lösung gehen. Falls man die Hymatomelansäure nicht isolieren will, kann man auch ein Gemisch von Benzol und Alkohol 1:1 verwenden. Dieser Prozeß kann aber auch ebenso gut nach der Isolation der Huminsäure durchgeführt werden.

5. Die Zersetzung von Humaten, wie Ca-Humat, kann durch Behandlung mit 0,1- bis 5%iger HCl bei Zimmertemperatur oder mit Acetylbromid bei 40 bis 50° erfolgen. Acetylbromid führt auch die noch nicht humifizierten Pflanzenanteile in wasserlösliche Stoffe über, wodurch diese abgetrennt werden können. Nach E. Russel (3) soll dabei eine Acetylierung erfolgen. Für die Zersetzung der Humate kommen weiter in Frage: Abrauchen mit Flußsäure, Tammsche Lösung (41,52 g Oxalsäure + 62,1 g Ammoniumoxalat in 2500 ml Wasser), Zitronensäure, Na-Citratlösung oder Oxalsäurelösung.

β) Extraktion

1. Alkalische Extraktionsmittel. *a*) Als Extraktionsmittel werden vorgeschlagen: LiOH, NaOH, KOH, NH_4OH, Li_2CO_3, Na_2CO_3. Die Konzentration schwankt in weiten Grenzen von 0,05 n bis zum trokkenen Aufschluß.

b) Die Dauer der Einwirkung wird von Stunden bis Wochen ausgedehnt.

Wie Scheele (4) nachweisen konnte, bleiben die Huminsäuren bei längerer Einwirkung nicht unverändert. Sie spalten langsam in Verbindungen von niedrigerem Polymerisationsgrad auf, was auch den Rückgang der Farbtiefe in solchen Lösungen erklärt.

Bei alkalischer Extraktion ist weiterhin zu beachten, daß die Huminsäuren leicht vom Luftsauerstoff angegriffen werden. Beispiele der oxydativen Ringöffnung von Phenolen und Polyphenolen kondensierter Ringsysteme sind in der organischen Chemie bekannt. Man sollte daher, einem Vorschlag von H. Schulze und W. Flaig (5) folgend, die Extraktion aus natürlichen Stoffen unter Luftabschluß vornehmen, wenn die Struktur der Huminsäuren genau erhalten bleiben soll.

Als weitere Extraktionsmittel kommen in Anwendung: 1%ige *Na*-Citratlösung, 1%ige *Na*-Oxalatlösung, Pyridin + Wasser 1:1.

c) Temperatur. Die Grenzen für die Temperatur liegen zwischen Zimmertemperatur und Siedetemperatur der Lösungsmittel.

d) Druck. 1. Rudig und van Reesema (6) gewinnen eine stark N-haltige Huminsäure durch Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Hochmoortorf im Rührautoklaven bei 10 atü und 100 bis 130° C. F. Fischer und H. Schrader (7) gewinnen Huminsäuren ebenfalls unter Druck aus Willstätter-Lignin in 4 -n-KOH bei 200° C.

2. Extraktion mit Na-Fluorid. Zu dieser Art der Gewinnung der Huminsäuren gehört auch die Extraktion mit Alkalisalzlösungen Ca-fällender Säuren, wie Na-Fluorid und Na-Oxalat. W. S. Souci (8) schlägt eine 1%ige NaF-Lösung vor.

Die so gewonnenen Huminsäuren sind sehr rein, ihre Ausbeute ist aber wesentlich geringer, da nur die an Ca gebundene Huminsäure in Lösung geht. Liegt die Huminsäure als Al- oder Fe-Salz vor, dann wird sie nicht extrahiert, denn die Fluorid- und Oxalationen fällen nur das Ca-Ion.

3. Extraktion mit Na-Pyrophosphat. Bremmer und Lees (9) schlagen eine 12stündige Extraktion mit 0,1 n Pyrophosphatlösung vor. Diese Extraktion soll sehr milde sein und gute Ausbeuten liefern. Eine kritische Betrachtung der Extraktion bezüglich der angewandten Reagenzien gibt E. Schlichting (16).

γ) Fällung

Als Fällungsmittel werden verwendet verdünnte HCl und manchmal auch verdünnte H_2SO_4.

δ) Reindarstellung

Das Entfernen der anorganischen Bestandteile, vor allem Tonmineralien, wird durch Vorbehandeln mit heißer 5%iger HCl-Lösung erreicht. Die Salzsäure zerstört den Huminsäure-Ton-Komplex. Statt dessen kann man nach F. Scheffer (10) so verfahren, daß man nach der Extraktion mit Alkali die Huminsäure wiederholt umfällt. Im allgemeinen genügen vier bis sechs Gänge. Der Gehalt an Tonmineralien fällt rasch ab.

Die von der Extraktion und der Fällung herrührenden Salze und Säuren werden durch Sedimentieren, Dekantieren oder Abhebern, Waschen auf dem Filter oder Waschen durch Zentrifugieren entfernt.

Die völlige Reinigung der Huminsäuren bietet erhebliche Schwierigkeiten. Während 24 Stunden elektrodialysierte Präparate zeigen immer noch eine Leitfähigkeit von $5 - 6 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. Der Reinheitsgrad wird durch Ionennachweis des Dialysats oder durch Auswiegen des unverbrennlichen Rückstandes bestimmt (Aschegehalt).

Hymatomelansäuren

Die Hymatomelansäuren werden ebenfalls durch Extraktion aus natürlich vorkommenden Stoffen gewonnen.

Als Extraktionsmittel wird in den meisten Fällen Alkohol verwendet, da die Hymatomelansäure in Alkohol löslich ist. Die Dauer der Einwirkung beträgt 1 bis 14 Tage bei Zimmer- bis Siedetemperatur.

F. Zetsche und H. Reinhardt (11) schlagen ein Gemisch aus Amylalkohol und HCl und W. Laatsch (12) ein Gemisch aus Isobutanol und HCl vor.

Entfernt man diese organischen Bestandteile nur mit Benzol, dann tritt beim Reinigen vom ionogen gelösten Salz bei kleiner werdender Ionenkonzentration plötzlich starke Peptisation auf. Der peptisierte Anteil besteht aus Hymatomelansäure.

Diesen Anteil haben wir in unseren Untersuchungen gesammelt, stark angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Vom Niederschlag wird dann abgehebert und der Niederschlag dialysiert. Die nicht gefällte Fraktion besteht aus Fulvosäuren. U. Springer (13), K. J. Ssyskoff (14), Scheele und Steinke (4), Oden (15).

Fulvosäuren

Schließlich kann man auch die Fulvosäuren in einfacher Art isolieren.

Säuert man den alkalischen Auszug stark an, so fallen die Hymatomelansäuren und Huminsäuren aus, nicht aber die Fulvosäuren. Die gelbe bis braune klare Lösung wird dekantiert und dialysiert (W. Laatsch) (12).

Darstellung synthetischer Huminsäuren

Als Kolloide müssen sich die Huminsäuren von beiden Seiten erreichen, d. h. von der Seite der niedrigeren Aufteilung aufbauen und von der Seite der höheren Aufteilung abbauen lassen, und schließlich aus anderen Kolloiden durch permutoide Umsetzung gewinnen lassen.

Nachdem das Abtrennen aus natürlichen Vorkommen besprochen wurde, wenden wir uns der Kondensation, der Dispersion und der permutoiden Umsetzung zu.

Zur Kondensation gehören alle die Methoden, welche molekular disperse Stoffe zu höheren Aggregaten kondensieren oder polymerisieren und nebenher oxydieren.

Zur Dispersion werden alle Methoden gehören, welche grobdisperse Systeme in kolloide Huminstoffe überführen. Wir haben Oxydation im alkalischen Medium angewendet, welche die Bildung der sauren Huminstoffe begünstigt. Als Ausgangsstoffe dienen: Graphit, Graphitsäure.

Topochemische oder permutoide Reaktion. Die Bildung der Huminsäuren braucht nicht über den monomeren Zustand zu gehen wie bei den molekulardispersen Kohlehydraten, sondern sie kann unmittelbar aus dem kolloiden gleichpolymeren dispersen Zustand vor sich gehen.

Nach der neuen Definition bestehen Huminsäuren aus a) dem Kern, b) einer Brücke und c) den reaktiven OH-Gruppen. Wir wollen nun sehen, ob mit dieser Arbeitshypothese die auf verschiedene Weise aus verschiedenen Stoffen dargestellten Produkte die Eigenschaften der Huminsäure haben.

B. Kondensation

Die Kondensation kann erfolgen durch

a) Oxydation von Phenolen und Polyphenolen in alkalischer Lösung unter Bildung von Sauerstoffbrücken oder durch Oxydation von aromatischen Aminen unter Bildung von Stickstoffbrücken (W. Eller (17)).

b) Aufbau durch Dehydration und Cyklisieren von molekular dispersen Kohlehydraten in saurer Lösung oder mit wasserabspaltenden Mitteln wie Zinkchlorid, Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

c) Aufbau durch Dehydratation und Kondensation von Zuckern gemeinsam mit Aminosäuren — Melanoidine. C. Enders, M. Tschapek und R. Glawe (18).

d) Kondensation von Phenolen und Polyphenolen mit Formaldehyd, $-CH_2-$ als Brücke.

Es wurden folgende Stoffe kondensiert:

	Kern	Brücke	Reakt. Gruppe
Phenol mit CH_2O	C_6-Ring	$-CH_2-$	1 OH
Resorcin m. CH_2O	C_6-Ring	$-CH_2-$	2 OH
Pyrogallol m. CH_2O	C_6-Ring	$-CH_2-$	3 OH

	Kern	Brücke	Reakt. Gruppe
Glukose mit Schwefelsäure	Furan-Ring		OH
Glukose + Glykokoll			
Anilin + Nitrobenzol zu Nigrosin	C_6-Ring		
Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ zu Anilinschwarz	C_6-Ring	—N—	
p-Aminophenol mit $K_2S_2O_8$	C_6-Ring		
p-Phenylendiamin mit $K_2S_2O_8$	C_6-Ring		
m-Phenylendiamin mit $K_2S_2O_8$	C_6-Ring		
α-Naphthol mit $K_2S_2O_8$	Naphtalin-Ring	—O—	OH
β-Naphthol mit ,,	,,	—O—	OH
α-Naphthylamin m.,,	,,		
Alizarin mit ,,	Anthrazen-Ring	—O—	OH
Chinizarin m. ,,	,,	—O—	OH
Bilirubin mit ,,	Pyrrol-Ring		
Indigo mit ,,	Indol-Ring	—O—	OH

In den Fällen, in denen eine eindeutige Feststellung der Struktur noch nicht möglich war, sind keine Angaben gemacht.
Die Bildung aus Indigo ist zum Teil auch als eine topochemische Reaktion aufzufassen.

Phenol-Formaldehydkondensat, alkalilöslich

94 g (= 1 Mol.) Phenol wurden in 100 ml 10 n NaOH gelöst. Zu der kalten Lösung wurden 180 ml 30%iger Formaldehydlösung gegeben und unter Turbinieren am Rückflußkühler auf dem Sandbad erwärmt. Die Lösung wurde immer viskoser und bekam eine tief weinrote Farbe. Alle drei bis fünf Minuten wurde eine Probe entnommen, mit Wasser verdünnt und mit HCl angesäuert. Das angesäuerte Polymerisat sah gelb — nicht weiß — aus, ein Zeichen, daß die Polymerisation eingesetzt hatte, und löste sich in Alkali. Nach etwa einer Stunde ist die Flüssigkeit ziemlich zähflüssig. Sie wird in viel kaltes Wasser gegossen, mit verdünnter HCl gefällt und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde durch 8 bis 10maliges Zentrifugieren mit n-HCl von nichtumgesetzten Reaktionsteilnehmern befreit und die überschüssige Salzsäure auf dieselbe Art mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Cl-Ionen nachweisbar waren. Dies trat nach etwa 10-maligem Waschen ein. Gegen Ende der Reinigung erfolgte starke Peptisation noch im sauren Gebiet bei $p_H = 2$. Der peptisierte Anteil besteht aus einer niederpolymeren Fraktion, entspricht etwa der Hymotomalensäure und wurde nicht gesammelt. Das Präparat ist in verdünnter NaOH löslich und mit Säure fällbar.

Kern: C_6-Ring, Brücke: $—CH_2—$, Reakt. Gruppe 1 OH.

Phenol-Formaldehydkondensat, höher polymerisiert, nicht alkalilöslich

Nach Vorschrift 1 wurde ein Phenolpolymerisat durch längeres Erhitzen (ca. 2 Stunden) hergestellt, welches in 10 n Lauge ein Gel zu bilden begann. Beim Verdünnen mit Wasser fiel dieses bereits aus. Die Reinigung dieses Präparates wurde aus saurer Lösung wie oben durchgeführt.

Dieses Präparat löst sich nicht mehr in Alkali, weil es bereits zu hoch kondensiert ist.

Kern: C_6-Ring, Brücke: $—CH_2—$, Reakt. Gruppe: 1 OH.

Resorcin-Formaldehyd-Kondensat, alkalilöslich

110 g Resorcin wurden in 200 ml 2 n NaOH gelöst. Zu der erkalteten Lösung werden 100 ml 30%iger Formalinlösung gegeben und die Mischung auf dem Wasserbad unter Rühren am Rückflußkühler erwärmt. Auch hier wird, um die Kondensation nicht zu weit fortschreiten zu lassen, ab und zu eine Probe entnommen und mit Wasser auf ihre Löslichkeit geprüft. Resorcin kondensiert mit Formaldehyd wesentlich leichter als Phenol. Die rotbraune, viskose Lösung wird in viel Wasser gegossen und wie bei 1 weiterbehandelt.

Kern: C_6-Ring, Brücke: $—CH_2—$, Reakt. Gruppe 2 OH.

Pyrogallol-Formaldehydkondensat, alkalilöslich

126 g Pyrogallol werden in 200 ml 2 n NaOH gelöst, mit 80 ml CH_2O versetzt und wie 3 auf dem Wasserbad erwärmt.

Die weitere Darstellung geschieht wie bisher.

Kern: C_6-Ring, Brücke: $—CH_2—$, Reakt. Gruppe: 3 OH.

Die aus Phenolen durch Kondensation mit Formaldehyd gewonnenen Substanzen sind durchweg heller als natürliche Huminsäuren. Ihre Farbe nimmt vom gelbbraunen Phenolkondensat über das braune Resorcin zum tiefrotbraunen Pyrogallolkondensat zu, was auf die Auxochromie der OH-Gruppen zurückzuführen ist.

Die Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten ist nicht so groß. Das kolloide Verhalten ist aber dem der Huminsäuren sehr ähnlich. Da von vornherein das Grundgerüst sowie die Bindungsverhältnisse und die Anzahl der substituierten OH-Gruppen je Kernbaustein in diesen Stoffen bekannt ist, schien es lohnenswert, solche Stoffe als Modellsubstanzen darzustellen, um aus ihrem Verhalten mögliche Rückschlüsse auf die Huminsäuren zu ziehen. Diese Polymerisate lassen sich in jedem beliebigen Vernetzungsgrad darstellen und bilden einen Übergang zu den technischen Ionenaustauschern auf Phenolbasis. In Bezug auf den Polymerisationsgrad sind sie nicht einheitlich. Leider sind sie nicht unangreifbar. In alkalischer Lösung nehmen sie Sauerstoff auf und färben sich dunkler. Den Präparaten 1, 3 und 4 wurde soviel Sauerstoff angeboten, bis sie damit gesättigt waren. Bei Präparat 2 war der Vernetzungsgrad so groß, daß es fast keinen Sauerstoff mehr aufnahm.

Mit CH_2O lassen sich auch noch andere monomere Kolloide vernetzen:

α-Naphthol wird in alkalischer Lösung mit CH_2O gelb, grünlich und schließlich grünlich-blau und flockt mit 2 nHCl zu einem rötlichen Koagulat.

Kern: Naphthalin, Brücke $—CH_2—$, Reakt. Gruppe OH.

Anilin bildet in saurer Lösung eine Kolloidbase, die nach Zugabe von 2 n NaOH als weißes Koagulat ausfällt.

Kern: C_6-Ring, Brücke: $—CH_2—$, Reakt. Gruppe: $—NH_2$.

m-Phenylendiamin kondensiert sowohl alkalisch wie sauer. Das Kondensat ist nicht mehr löslich und läßt sich weiter oxydieren. Die letzten drei Präparate wurden nicht in reinem Zustand dargestellt.

Hymatomelansäure aus Glukose

100 g Glukose werden in 400 ml 50%iger H_2SO_4 gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt sich aus der Lösung unter Färbung über gelb nach tiefbraun ein Niederschlag abzuscheiden. Man läßt noch einige Minuten auf dem Wasserbad stehen, kühlt und trennt den Niederschlag durch Zentrifugieren. Der Niederschlag wird gesammelt, die klare Lösung erneut auf dem Wasserbad wie zuvor erwärmt. Hieraus scheiden sich wieder Huminstoffe ab, die wiederum

abgetrennt werden, bis die Lösung fast keinen Niederschlag mehr bildet. Die gesammelten Niederschläge werden durch sechs- bis achtmaliges Zentrifugieren mit 0,5 nHCl von nicht umgesetzter Glukose befreit. Wenn die Säurekonzentration etwa auf einen p_H-Wert von 2 bis 2,5 kommt, setzt starke Peptisation ein. Der peptisierte Teil wird gesammelt, stark angesäuert und stehen gelassen. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit vom Niederschlag abgehebert und der Niederschlag im Elektrodialysiergerät nach Brintzinger bei 220 Volt elektrodialysiert.

Ausbeute 12 g.

Die so erhaltene Fraktion hat alle begriffsbestimmenden Eigenschaften der Hymatomelansäure. Sie ist mit starken Säuren fällbar und in Alkalien und Alkohol löslich. Das wiederholte Abtrennen des Niederschlages von der Lösung hat den Vorteil, daß man die Kondensation auf der Stufe der Hymatomelansäure und Huminsäure anhält und somit die gebildeten Huminstoffe vor weiterer Kondensation — vor Huminbildung — schützt. Man erhält in der Hauptsache Hymatomelan- und Huminsäuren. Auf diese Weise können Hymatomelansäuren beliebigen Kondensationsgrades erhalten werden.

Kern: Furanring Reakt. Gruppe: OH.

Huminsäure aus Glukose

Der beim Auswaschen mit Wasser nicht peptisierte Anteil aus Nr. 5 wird mit 2 n NaOH kalt behandelt. Dabei geht die Huminsäure in Lösung. Sie wird abzentrifugiert, das Filtrat vom Niederschlag getrennt und angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wird durch wiederholtes Zentrifugieren mit n HCl und anschließend mit Wasser gereinigt. Zum Schluß wird elektrodialysiert.

Kern: Furanring Reakt. Gruppe: OH.

Humin I aus Glukose

10 g Glukose werden in 50 ml konzentrierter H_2SO_4 bei etwa 15° unter Rühren gelöst. Die klare farblose Lösung erwärmt sich bei Beginn der Reaktion. Sie wird unter weiterem Rühren bei 17 bis 20° zwei Tage gehalten. Die tiefschwarze Lösung wird in viel Wasser gegossen, aus dem sich sofort schwarzes, körniges Humin abscheidet. Das Humin wird auf dem Büchner-Trichter mit Wasser bis zur Sulfat-Ionenfreiheit gewaschen. Eine Probe wird mit 2 n NaOH versetzt, um zu prüfen, ob neben Humin auch alkalipeptisierbare Huminsäure vorhanden ist. Ist das der Fall, so wird der gesamte Niederschlag zuerst mit 2 n NaOH ausgezogen und mit n HCl und anschließend mit Wasser bis zur Cl-Ionenfreiheit gewaschen. Oftmals ist es zweckmäßig, zum Auswaschen das Präparat in der Schüttelmaschine noch längere Zeit zu belassen.

Kern: Furanring Reakt. Gruppe: OH.

Humin II aus Glukose

Bei diesem Humin II wurden grundsätzlich dieselben Bedingungen beibehalten wie bei Humin I, lediglich die Reaktionsdauer wurde auf vier Tage erhöht.

Kern: Furanring Reakt. Gruppe: OH

Melanoidin aus Glukose und Glycokoll

Vorschrift nach C. Enders (19). 100 g Glycokoll und 400 g Glukose werden in 600 ml Wasser gelöst und auf dem Sandbad unter Rückfluß 10 Stunden gekocht. Bereits nach kurzem Erwärmen tritt Gelbfärbung ein. Nach 10 Stunden ist eine hochviskose braune Flüssigkeit entstanden, die nach dem Abkühlen ein Gel bildet. Dieses Gel wird zuerst mit Äthanol und anschließend mit Äther verrieben, wobei das Melanoidin in einen körnigen Zustand übergeht. Es wurde auf dem Büchner-Trichter abgesaugt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Danach wurde es bei 35° im Luftstrom getrocknet.

Nigrosin

a) käufliches Nigrosin, wasserlöslich wird unter Rühren und Kühlen bis auf $8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm elektrodialysiert.

b) käufliches Nigrosin, alkohollöslich, wird auf dem Büchner-Trichter so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine SO_4^{2-}- und Cl^--Ionen mehr enthält.

Nigrosin wird technisch durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol auf 180 bis 200° mit Eisen als Katalysator gewonnen. Das wasserlösliche Präparat ist sulfoniert.

Kern: C_6-Ring.

Anilinschwarz

10 g Anilin wurden nach Willstätter (19) in 100 ml 5 n H_2SO_4 gelöst und zwischen 0 und 5° mit 300 ml 0,1 n $Na_2Cr_2O_7$ tropfenweise in 6 bis 8 Stunden unter Kühlung und Rühren oxydiert. Bichromat wird hier stark im Unterschuß genommen, etwa $^1/_5$ der theoretischen Menge. Der gebildete schwarze Farbstoff wird zehnmal mit 2 n HCl zentrifugiert und anschließend auf dem Büchner-Trichter gewaschen, bis das Waschwasser keine Cl-Ionen-Reaktionen mehr gibt. Beim sofortigen Waschen mit Wasser hydrolysieren die Cr^{3+}-Salze und können nicht entfernt werden.

Eine andere Probe wurde aus Na-alkalischer Lösung mit Wasser gewaschen.

Um ein feiner dispergiertes Anilinschwarz zu erhalten, wurden zwei weitere Präparate nach denselben Vorschriften hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß in einer doppelten oder vierfachen Verdünnung gearbeitet wurde.

Kern: C_6-Ring; Brücke: =N—

Huminsäure aus p-Aminophenol
Huminsäure aus p-Phenylendiamin
Huminsäure aus m-Phenylendiamin

Aminophenole und Phenylendiamine lassen sich in alkalischer Lösung leicht zu Huminsäuren oxydieren. Zur Oxydation wurden 2 g Substanz mit 5 g $K_2S_2O_8$ in 100 ml 2 n NaOH genommen.

Kern: C_6-Ring.

Huminsäure aus α-Naphthol
Huminsäure aus β-Naphthol

2 g Naphthol werden in 100 ml 2 n NaOH gelöst und mit 5 g $K_2S_2O_8$ oxydiert. Die Bildung der Huminsäure geht sehr leicht vor sich.

Kern: Naphthalin-Ring, Brücke: —O—, Reaktive Gruppe: OH.

Huminsäure aus α-Naphthylamin

α-Naphthylamin löst sich nicht in Alkalilauge. Versetzt man es aber zugleich mit einem starken Oxydationsmittel, wie $K_2S_2O_8$, dann beginnt sich die Mischung erst langsam, dann aber schnell braun zu färben. Es bildet sich eine echte Huminsäure. Die Bildung ist von NH_3-Entwicklung begleitet.

Kern: Naphthalinring.

Huminsäure aus Alizarin
Huminsäure aus Chinizarin

5 g Substanz werden mit 2 n NaOH angeteigt und mit weiteren 200 ml NaOH gelöst. Zu dieser Lösung

werden 15 g $K_2S_2O_8$ unter Rühren portionsweise zugegeben.

Kern: Anthracenring, Brücke: —O—, Reaktive Gruppe: OH.

Während die Bildung der Huminsäure aus p-Benzochinon sehr leicht vor sich geht, geben andere ähnliche Chinone, wie Naphthochinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon unter denselben Bedingungen keine Huminsäuren. Dagegen bilden andere Substitutionsprodukte dieser Ringsysteme, wie α- und β-Naphthol und α-Naphthylamin, Alizarin und Chinizarin sehr leicht Huminsäuren. Angesichts dieser Tatsache taucht die Frage auf, welcher von den beiden Vorgängen der primäre ist — die Ketonbildung oder die Hydroxylbildung. Die bisherige Ansicht geht dahin, daß zunächst ein Keton gebildet wird, daraus ein Oxyketon und aus diesem die Huminsäure. Es ist demnach unverständlich, warum Naphthochinon und Anthrachinon nicht ebenso leicht Huminsäuren bilden wie das Benzochinon. Platz für OH-Gruppen sind im Anthrachinon und im Naphthochinon am gleichen Kern genügend vorhanden. Die Ansicht über die Ketonbildung wäre vielleicht dahin abzuändern, daß Polyphenole für sich bereits Huminsäuren bilden können. Beide Meinungen, die Bildung aus Polyphenolen durch Oxydation und die Huminsäurebildung über das Oxychinon widersprechen sich nicht. Wohl aber widersprechen sie sich in der Auffassung, daß die Huminsäure erst Chinone bilden müsse. Sehr wahrscheinlich wird das von Fall zu Fall verschieden sein, je nachdem, welche der Verbindungen, entweder das Keton oder das Polyphenol, energetisch bevorzugt ist.

Huminsäure aus Bilirubin

0,05 g Bilirubin p. a. der Firma E. Merck wurden in 10 ml n NaOH gelöst und tropfenweise mit gesättigter $K_2S_2O_8$-Lösung versetzt. Das Bilirubin selbst stellt bereits ein Kolloid dar, welches in seinen Eigenschaften denen der Huminsäure sehr nahe steht. Es peptisiert in NaOH und fällt auf Zugabe von Säure wieder aus. Bilirubin liefert als Grundbaustein den Pyrrolring. Der Pyrrolring ist substituiert mit einer hydrophilen Gruppe -COOH oder -OH. Auf Zugabe von $K_2S_2O_8$ verfärbt sich die Lösung tiefer, wahrscheinlich unter Bildung von weiteren OH-Gruppen. Das Präparat wurde nicht rein isoliert. Es hat die spezifischen Eigenschaften der Huminsäure.

Kern: Pyrrolring, Brücke: =CH— Reakt. Gruppe: OH und COOH.

Huminsäure aus Indigo

Indigo unterscheidet sich von den bisherigen Ausgangsstoffen dadurch, daß er nicht hydrophil ist. Schlemmt man Indigo in Natronlauge auf, so setzt er sich nach kurzer Zeit wieder ab. Um ihn zu Huminsäuren oxydieren zu können, wurde ein Kunstgriff angewandt. Die Ausgangssubstanz wurde zusammen mit $K_2S_2O_8$ und 2 n NaOH zu einem Brei angeteigt und mit weiterer NaOH überschichtet. Die gebildete Huminsäure diffundiert dann in die darüberstehende klare Lösung hinein und färbt diese braun. Sie wird dekantiert und gesammelt. Der Brei wird erneut mit $K_2S_2O_8$ angeteigt und wieder überschichtet. Auf diese Weise wurde soviel Huminsäure gewonnen, wie notwendig war, um sie zu identifizieren. In reinem Zustand wurde dieses Präparat nicht hergestellt.

Kern: Indolring, Brücke —O— Reakt.-Gruppe OH

Dispersion

Huminsäure aus Graphitsäure

Gereinigtes, graues Graphitsäuresol wird mit KOH-Lösung gerade so weit alkalisch gemacht, daß das Sol noch nicht flockt. Diese Lösung wird mit einigen ml 30%igem H_2O_2 versetzt und stehen gelassen, gegebenenfalls wird auf dem Wasserbad schwach erwärmt. H_2O_2 wird nach Bedarf nach mehreren Stunden nachgegeben. Die gesamte Graphitsäure geht in Huminsäure über. Der Übergang ist teilweise von CO_2-Bildung begleitet. Die Huminsäure wurde nach dem Ansäuern von dem überschüssigen H_2O_2 durch scharfes Absaugen befreit und im Vakuum bei 50° getrocknet. Nicht völlig oxydierte Präparate wurden auf diese Weise ebenfalls dargestellt.

Huminsäure aus Graphit

Als Ausgangsmaterial diente 99,99%iger Acheson-Graphit von 100 μ Korngröße. Da Graphit hydrophob ist, wurde die Darstellung in gleicher Weise wie beim Indigo durchgeführt und führte zu Huminsäure wie bei der Graphitsäure.

Topochemische oder permutoide Reaktion

Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis

20 g Kationenaustauscher werden fein zerrieben, mit 2 n NaOH aufgeschlemmt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Substanz löst sich dabei in der NaOH teilweise auf. Die Lösung wird abgegossen und der Niederschlag erneut mit 2 n NaOH auf dem Wasserbad behandelt und dekantiert, bis aller Austauscher in Lösung gegangen ist. Aus den gesammelten Lösungen wird das Kolloid mit HCl gefällt, der Niederschlag mit n HCl durch Zentrifugieren von den Na-Ionen befreit und die HCl mit Wasser durch Zentrifugieren entfernt. Bei beginnender Peptisation wird nicht mehr zentrifugiert, sondern weiter elektrodialysiert bis zum negativen Cl-Nachweis im Anodenwasser.

Huminsäure aus Lignin

20 g Willstätter-Lignin werden in der Achat reibschale fein gepulvert und durch ein Sieb von 150 bis 300 μ Maschenweite gesiebt. Der Ligninstaub wird mit 2 n NaOH angerührt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Mischung färbt sich tiefbraun von den bei der Darstellung des Lignins bereits humifizierten Anteilen. Dieser erste Anteil wird durch Zentrifugieren und Dekantieren vom nicht peptisierten Niederschlag abgetrennt und verworfen. Die Operation wird dreimal wiederholt. Der Niederschlag wird zur Weiterentfernung der Huminsäure wiederholt mit nNaOH zentrifugiert, bis die Waschlauge farblos bleibt. Danach wird mit 2 n NaOH aufgenommen und mit 10 ml H_2O_2 30%ig versetzt. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag vom peptisierten Anteil durch Zentrifugieren und Dekantieren getrennt. Der Niederschlag wird dann erneut mit 2 n NaOH und 10 ml H_2O_2 versetzt. Die einzelnen Alkali-Auszüge werden gesammelt und angesäuert. Die Reinigung geschieht wie bei den übrigen Präparaten durch Zentrifugieren mit nHCl und Wasser und anschließendes Elektrodialysieren.

Sägemehl löst sich in konzentrierter Lösung von $ZnCl_2$ bei 120 bis 130° vollkommen auf, bei 170 bis 180° gelatiniert die Masse und trocknet bei weiterem Erhitzen ein (250°). In Wasser löst sich diese Masse fast völlig kolloid ohne wesentlichen Rückstand. Bei 550° im Muffelofen erhitzt, abgekühlt, mit HCl extrahiert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen ergibt eine gut adsorbierende Kohle (20, 21).

Huminsäure aus Kork

Genau wie aus Lignin wurde aus Kork eine Huminsäure dargestellt.

Melanoidinsäure aus Melanoidin

Den beiden Polymeren Huminsäure — Humin analog sind Melanoidinsäure — Melanoidin.

30 g in der Achatreibschale fein zerriebenes Melanoidin werden mit 100 ml 2n NaOH verrührt. Dazu gibt man 10 ml 30%iges H_2O_2 und läßt über Nacht stehen. Ein Teil des Melanoidins wird zu Melanoidinsäure oxydiert und löst sich in der NaOH auf. Die Melanoidinsäure wird abzentrifugiert und gesammelt. Der Niederschlag wird wieder mit 2n NaOH aufgenommen und mit 10 ml H_2O_2 versetzt, und so fort. Die gesammelten Zentrifugate werden mit 2n HCl gefällt und durch 8- bis 10maliges Zentrifugieren mit Wasser gereinigt. Die Melanoidinsäure fällt mit Mineralsäuren aus und peptisiert in Alkalilaugen. Sie entspricht in ihrem Polymerisationsgrad und sonstigem Verhalten definitionsmäßig den Huminsäuren. Der alkohollösliche Anteil wurde nicht abgetrennt.

Man kann sich die Darstellung auch aus den Monomeren unmittelbar vorstellen, sie verläuft über die Stufe der Melanoidin-Fulvosäure, Melanoidin-Hymatomelansäure, Melanoidinsäure und schließlich zum Melanoidin.

Huminsäure aus Anilinschwarz

Anilinschwarz als hydrophobes Kolloid wurde durch Anteigen und Überschichten wie Indigo und Graphit in Huminsäure überführt. Die Bildung der Huminsäure aus Anilinschwarz ist von NH_3-Entwicklung und Bildung von Anilin begleitet.

Huminbase aus Oxychinolin

2 g Oxychinolin und 5 g $K_2S_2O_8$ werden in 200 ml HCl gelöst und auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Bei beginnender Trübung kühlt man die Lösung ab, filtriert und versetzt das Filtrat mit 2nNaOH. Die Huminbase fällt aus und wird mit nNaOH und H_2O_2 durch Zentrifugieren gewaschen. Oxydiert man die Huminbase in saurer oder alkalischer Lösung auf dem Wasserbad mit mehr $K_2S_2O_8$, dann wird sie in eine Huminsäure verwandelt. Eine Abspaltung vom NH_3 findet dabei nicht statt.

III. Humifizierung und Inkohlung

Humifizierung und Inkohlung wurden früher vielfach in Zusammenhang mit der Genese der Kohle studiert. Um kohleähnliche Produkte zu erhalten, unterwarf man alle möglichen Stoffe wie Holz, Zellulose, Torf und Sägemehl der Druckerhitzung mit Wasser. Bekannt wurden die Versuche von Bergius, welcher Zellulose und Torf unter Druck erhitzte und die entstandenen kohleähnlichen Stoffe analysierte.

Boudouard (22) überführte alkalilösliche Huminsäure durch Erhitzen in alkaliunlösliche, braunkohleähnliche Stoffe und erkannte die Huminsäuren als Zwischenprodukte des Inkohlungsvorganges. Da die Darstellung von Huminsäure aus molekulardispersen Substanzen lange bekannt ist, hätte man nun in diesem Inkohlungsvorgang eine lückenlose Reihe von einem molekulardispersen Stoff über Huminsäure bis zum sogenannten amorphen Kohlenstoff vor sich. Dieser Versuch ist bislang nicht in einem Arbeitsgang durchgeführt worden.

Einen kontinuierlichen Inkohlungsvorgang bei normaler Temperatur erhält man, wenn die Inkohlung aus einem Kohlehydrat durch allmähliche Wasserentziehung mittels konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Zinkchlorid vor sich geht. Als ein Beispiel dieser Art haben wir die Inkohlung von Glukose zeitlich verfolgt und untersucht.

Glukose löst sich in konzentrierter H_2SO_4, H_3PO_4 oder $ZnCl_2$ 50%ig, bei 10° unter dauerndem Rühren klar und farblos auf.

Nach einiger Zeit setzt langsam und steuerbar abhängig von der Temperatur der Vorgang der Inkohlung ein. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach gewissen Zeitabständen Proben entnommen und mit Wasser auf das 10fache verdünnt, um die Reaktion aufzuhalten. Der Versuch wurde so lange unter Rühren und Kühlen in Gang gehalten, bis schließlich über Fulvo-, Hymatomelan- und Huminsäure, dann Humine die Inkohlungsprodukte einen schwarzen, metallisch glänzenden Habitus von amorphem Kohlenstoff angenommen hatten:

Glukose → Fulvosäure → Hymatomelansäure → Huminsäure → Humin → amorpher Kohlenstoff.

Durchführung des Versuches:

540 ml konzentrierte Schwefelsäure, D = 1,84, werden im Reaktionsbecher auf 10° heruntergekühlt. Darin werden unter dauerndem Rühren 180 g reine Glucose (als Dextropur = $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) in kleinen Portionen eingetragen und jeweils so lange gewartet, bis Lösung eingetreten war. Die Temperatur wird durch Kühlung unter fließendem Wasser auf 10° gehalten. Die Dauer des Eintragens erstreckt sich auf zwei bis drei Stunden. Die Lösung blieb bei dieser Temperatur klar und farblos. Unter weiterem Turbinieren wurde die Temperatur auf 15° erhöht und während der ganzen Zeit der Reaktion auf 15 bis 17° gehalten. Den Beginn der Kondensation erkennt man an der Gelbfärbung und an dem Ansteigen der Temperatur. Die Lösung färbt sich zunehmend stärker und geht von einem Goldgelb über Braun in Schwarzbraun über. Der Versuch wurde ununterbrochen 28 Tage laufen gelassen. Während des Versuches wurden in bestimmten Zeitabständen jeweils 20 ml der Lösung herauspipettiert und unter starker Kühlung in 180 ml H_2O eingetragen. Durch dieses Verdünnen wurde erreicht, daß die Reaktion vor weiterer Humifizierung aufgehalten wurde. Ein Nebenversuch ließ erkennen, daß Glucose mit 10%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erst nach 2 bis 3 Monaten eine schwache Färbung gab. Der Nebenversuch wurde so geführt, daß jeweils 1 g Glucose mit 5 ml H_2SO_4 einer Konzentration von 0,1 n — 0,5 n — 1 n — 2 n — 3 n und 5 n aufgelöst und durch mehrere Monate stehen gelassen wurde. Die Verfärbung nimmt zwar mit der Konzentration der Säure zu, ist aber über lange Zeitspannen unbedeutend. Ein Niederschlag ist selbst nach einem Jahr nicht entstanden.

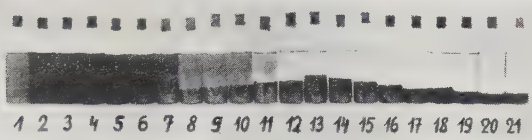


Abb. 2

In dem Hauptversuch wurden insgesamt 21 Proben in folgenden Zeitabständen entnommen: nach 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 30 Std., 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 13, 17, 21, 24, 28 Tagen.
Die letzte Probe wurde vor der Entnahme nach 2 Stunden auf 30° erwärmt. Es bildete sich ein hochviskoses Gel, welches nicht mehr gerührt werden konnte. Daraufhin wurde der Versuch beendet.

Die Proben 1 bis 7 blieben nach dem Eintragen in Wasser völlig klar, die Farbtiefe erreichte bei Nr. 7 ein Optimum. Die Proben 8 bis 11 waren nach dem Verdünnen trübe. Einige Stunden vom Zeitpunkt der Verdünnung gerechnet fiel ein brauner Niederschlag aus, und zwar rasch bei Nr. 11, dann bei Nr. 10, 9, dann 8. Die darüberstehende gelb-braune Lösung wurde durchsichtig, blieb aber von 8 bis 11 abnehmend stark gefärbt. Die restlichen Proben 12 bis 21 ließen schnell einen schwarzbraunen Niederschlag ausfallen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit nahm mit fortschreitender Zeit zu. Das Sedimentvolumen hat bei Probe 13 ein Maximum und nimmt bis 21 stetig ab. Diese überstehende Lösung ist farblos. Bis zum Schluß ist in der farblosen Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung Glucose nachzuweisen.
Nach 14 Tagen vom Beginn der Verdünnung trübte sich Nr. 7, und nach weiteren 2 Tagen fiel ein Niederschlag aus. Die Lösung über der ausgefallenen Probe war wieder durchsichtig, aber immer noch stark gefärbt. Dieser Vorgang spielte sich wenige Tage später bei Nr. 6 ab, doch fiel hier weniger Niederschlag aus. Mit fortschreitender Zeit fiel auch ein Niederschlag bei 4 und 5 aus. Das Farboptimum lag jetzt bei Nr. 3. Die photographische Aufnahme wurde zu diesem Zeitpunkt gemacht. Die Niederschläge in Nr. 4, 5 und 6 sind in der Abb. nicht zu sehen. Nach 3 bis 4 Monaten sind abermals geringe Niederschläge in der Reihenfolge 7, 6, 5, 4, 3 und 2 ausgefallen.

Eine Analyse der Niederschläge ergab folgendes Bild:

4	max. Hymatomelansäure
13	max. Huminsäure
14 bis 21	Humin und zunehmend sogen. amorpher Kohlenstoff

Bei der Kondensation molekular gelöster Glukose in konz. H_2SO_4 bilden sich zunächst bis zu einem Maximum Fulvosäuren. Diese Fulvosäuren sind Vorstufen der Huminsäuren, was ihre Ausfällung nach längerer Zeit beweist. W. Laatsch (12) hat dies in einem Versuch mit natürlichen Fulvosäuren zeigen können. Unsere Fulvosäuren sind erstmalig nach 4 Wochen und noch einmal nach 3 Monaten ausgefallen. Die Ergebnisse von Laatsch werden damit bestätigt. Das Ausfallen der säurelöslichen Fraktion nach 3 Monaten ist nicht als eine zusätzliche Anlagerung von Glucosemolekülen zu werten, denn diese bilden unter den Bedingungen, unter welchen die Proben aufbewahrt wurden, nur eine leichte Färbung, wie aus dem Nebenversuch der unter „Humifizierung" beschrieben wurde, hervorgeht. Das Ausfallen der Fulvosäuren ist also als Altern anzusehen.

Bei fortschreitender Kondensation gehen die Fulvosäuren in Hymatomelansäuren über. Diese bilden dann durch weitere Aggregation Huminsäure. Die weitere Bildung von Humin und Inkohlungsprodukten geht durch Anhydridbildung von OH-Gruppen vor sich. Dies ist daraus zu schließen, daß die Sedimentationsvolumina von einem Maximum (Nr. 13) an immer mehr abnehmen. Die Abnahme der Volumina ist durch abnehmende Hydrophilie bedingt, weil der Inkohlungsvorgang unter Dehydration und Abnahme der hydrophilen OH-Gruppen vor sich geht. Würden sich die Huminstoffe durch weitere Anlagerung von Glucose bilden, so müßte ihr Volumen zunehmen. Die Abspaltung der OH-Gruppen führt so zu einem kompakten und zunehmend hydrophoben Stoff, wie es die Proben 15 — 21 zeigen. Endprodukt ist ein Kohlenstoff mehr oder weniger amorpher kristalliner Art. Von Probe 21 wurde eine Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer gemacht.

Der Inkohlungsvorgang monomerer Stoffe bis zum Kohlenstoff muß also die Stufen der Fulvosäuren, Hymatomelansäuren, Huminsäuren und Humine nacheinander durchlaufen.

Der amorphe Kohlenstoff zeigt keine Interferenzringe des Graphits. Man kann ihm, zurückgehend auf D. Ruff, nach I. Gibson, M. Holohan und A. Riley (24) eine bestimmte Struktur zuschreiben. Die starke Interferenzfläche würde der Fläche 002 entsprechen, die schwache der 201 des Graphits.

Nach E. R. Franklin (25) sind schon einzelne Schichten des Graphitgitters im amorphen Kohlenstoff etwa parallel orien-

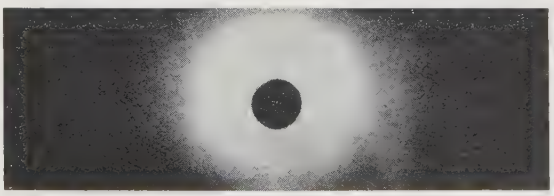


Abb. 3. Probe 21: Amorpher Kohlenstoff aus Glukose durch Behandeln mit H_2SO_4 bei 20°

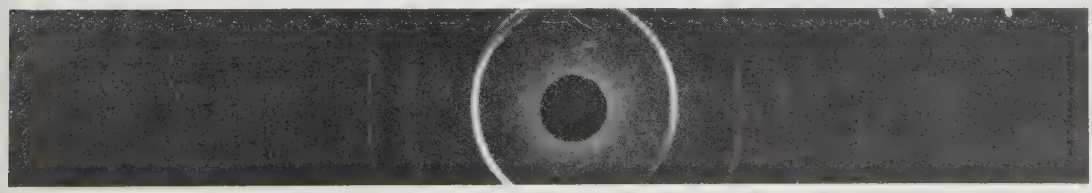


Abb. 4. Graphit zum Vergleich

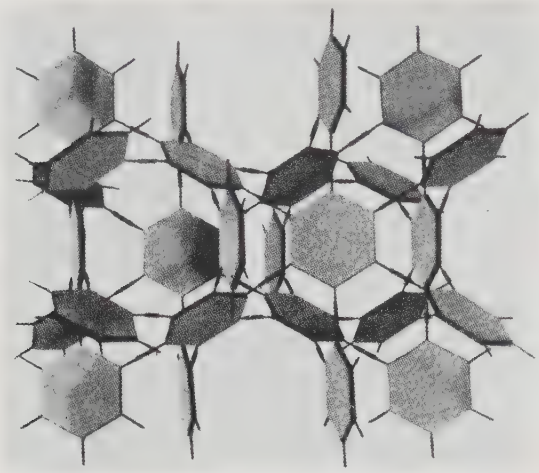


Abb. 5. Amorpher Kohlenstoff, Modell nach Gibson, Holohan und Riley

tiert. Der Übergang amorph-kristallin ergibt sich aus der zunehmenden Anzahl paralleler Schichten.

Unser Vorgang der langsamen Kondensation von Glukose ist nur ein Beispiel für die Bildung von Humin und weiteren Inkohlungsprodukten aus molekular-dispersen Stoffen über die Stufen Fulvosäure, Hymatomelansäure und Huminsäure. Derselbe Vorgang ist auch bei anderen molekulardispersen Systemen zu erwarten, welche befähigt sind, Huminsäuren oder humide Stoffe zu bilden. So wird das Melanoidin, welches aus Glukose und Glykokoll durch Kondensation entsteht, dieselben Stufen durchlaufen, indem es zunächst säurelösliche, dann alkohollösliche, danach alkalilösliche und schließlich unlösliche Stoffe bildet. Die in Alkali unlöslichen Stufen sind Humine.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung der Huminsäure aus Monomeren in der Natur einen ähnlichen Verlauf nimmt. Ausgangsmaterialien können außer Glukose noch andere Monomere sein, welche in ähnlicher Weise reagieren und entweder selbst oder im Verein mit anderen Stoffen, insbesondere Stickstoffverbindungen, humide Stoffe bilden. Die Dehydratation kann ebenso gut mit anderen wasserentziehenden Stoffen durchgeführt werden. So führen 70 % ige H_3PO_4 oder 50%ige $ZnCl_2$-Lösung zum gleichen Ergebnis. Je mehr man das wasserentziehende Mittel verdünnt, um so höher muß man die Reaktionstemperatur halten und um so längere Zeit erfordert der Vorgang.

IV. Bildung der Huminsäuren unter biologischen Bedingungen

Auch die natürlichen Huminsäuren können je nach den äußeren Bedingungen auf verschiedene Weise entstehen. Sie können durch Kondensation oder durch Dispersion oder durch topochemische Umwandlung gebildet werden.

Betrachten wir ihre Bildung aus Zellulose, so könnte die Zellulose bei genügender Feuchte und niederem p_H anfangs zu Glukose abgebaut werden und diese danach unter geänderten äußeren Bedingungen wie geringer Feuchte zu Huminsäure aufgebaut werden. Oder die Zellulose kann permutoid direkt in Huminsäure übergehen. Diese Vorgänge wären näher zu untersuchen.

Chemische Vorgänge verlaufen in der Natur unter milden Bedingungen weitgehend unter Mitwirkung von Fermenten. Das gilt auch für die Bildung der Huminsäure. Andererseits wird das Verschwinden der Huminsäure unter Oxydation, welche schließlich zum totalen Abbau führt, ebenfalls katalytisch und enzymatisch beeinflußt sein.

Um uns mehr natürlichen Bedingungen der Bildung zu nähern, haben wir versucht, von der starken chemischen Einwirkung durch Druckoxydation und durch starke Säuren fortzukommen und zu mehr milden Bedingungen zu gelangen. Zunächst erschien uns die Kondensation hierfür geeignet.

An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, daß sich Huminsäuren auch unter biologischen Bedingungen erhalten lassen. Nimmt man die Kondensation und Oxydation von Phenolen in wäßriger Lösung vor, so erhält man Substanzen, welche die Eigenschaften der Huminsäure zeigen. Fermente beschleunigen diese Reaktion.

Mit verschiedenen Phenolen in Pufferlösungen variierter p_H-Zahl bei Anwesenheit von Phenoloxydase wurden Reihenversuche angestellt. Als Phenole verwendeten wir 2%ige wäßrige Lösungen von Pyrogallol, Hydrochinon, Resorcin und Guajakol. Als Pufferlösungen diente Citratphosphat nach MacIlvaine vom p_H 3 bis 8. Die Phenoloxydase wurde aus zerriebenen frischen Kartoffeln durch Abpressen und kurzes Zentrifugieren bei 2500 U/min und Verdünnen auf das vierfache Volumen gewonnen.

Die Reaktionsgemische aus Phenol, Puffer und Oxydase wurden bei 20° in Röhrchen aufbewahrt. Nach 14 Tagen wurden

alle Proben mit 2ml 20%iger HCl angesäuert und 12 Stunden stehen gelassen. Die gebildete Huminsäure flockte aus. Auf diese Weise konnte die Menge des gebildeten Stoffes auch dort festgestellt werden, wo bei gefärbten Lösungen wegen starker Lichtabsorption ein Vergleich ohne weiteres nicht möglich war.

Zusammenfassend kann man darüber sagen: Huminsäuren lassen sich unter biologischen Bedingungen durch Oxydation von Polyphenolen darstellen. Oxydationsfermente beschleunigen die Bildung von Huminsäure, sowohl mit Luftsauerstoff wie mit H_2O_2. Verschiedene Polyphenole verhalten sich bei einfacher und fermentativer Oxydation verschieden. Manche bilden leicht, manche nur schwer Huminsäure. Der Einfluß des p_H ist nicht einheitlich. Beim Pyrogallol und Hydrochinon liegt das Maximum der Niederschlagsmenge bei zunehmend alkalischer Reaktion. Beim Guajakol ist nach anfänglich bevorzugter Bildung bei p_H 5 und 6 die Menge des gebildeten Niederschlags nach 14 Tagen gleich. Der Niederschlag unterscheidet sich aber in seiner Farbe. Maximale Färbung findet man bei p_H 5 und 6. Die Niederschläge lösen sich in Alkali mit grünlichem Farbton und werden mit HCl wieder ausgefällt. Sie verhalten sich auch sonst wie Huminsäuren.

Wichtig wäre es nun festzustellen, welche speziellen Fermente auf den Aufbau und auch auf den Abbau der Huminsäure wirken. Es ist kaum denkbar, daß die Erosion von vielen Quadratkilometern Boden ohne solche Einflüsse vor sich geht. Es wäre noch wichtiger und von großem Wert, Inhibitoren zu finden, welche diese Zerstörung unterbinden oder verlangsamen würden.

Daß ein Vergleich von natürlicher Huminsäure mit Glukose-Huminsäure, Phenol-Formaldehyd-Kondensat, Melanoidin und Resorzin-Formaldehyd-Kondensaten, wie auch Ionenaustauschern, statthaft ist, zeigt das häufiger beobachtete Wachstum von sehr ähnlichen Mikroorganismen. Wir können darin eine weitere experimentelle Bestätigung für unsere Theorie der Struktur humider Substanzen sehen.

V. Chemische Zusammensetzung

Die Unteruchung von Kolloiden beginnt mit einer chemischen Analyse. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Präparate vor der Elementaranalyse und zur Einwaage getrocknet werden müssen, was schon zu einer teilweisen Denaturierung führt.

Eller gibt an, einheitliche Huminsäurepräparate aus verschiedenen Ausgangsmaterialien erhalten zu haben. In der Literatur findet man Angaben, die zwar mitunter Ellers Werten nahekommen, aber nicht völlig übereinstimmen. Bei der Vielzahl der möglichen Variablen, wie Ausgangsstoffe, Oxydationsmittel, Konzentration, saure, neutrale oder alkalische Reaktion, Temperatur, Druck und Dauer der Einwirkung, ist es nach unseren jetzigen Kenntnissen nicht verwunderlich, daß man im allgemeinen keine chemisch einheitlichen Stoffe erhält.

Einige der hier untersuchten Stoffe wurden trotzdem einer organischen Elementaranalyse unterworfen.

Die Präparate wurden vor der Verbrennung bei 35° an der Luft und anschließend bei 50° zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. Nach dem Trocknen hatten alle Präparate ein metallisch-glänzendes Aussehen, waren spröde und in Alkalien nicht mehr peptisierbar. Beim Trocknen erfahren hydrophile Kolloide eine Veränderung in dem Sinne, daß hydrophile Gruppen abgespalten werden. Hierauf deuten Aussehen und nicht reversible Quellbarkeit so behandelter Huminsäuren.

Die denaturierten Stoffe können dann natürlich kein reines Bild mehr für ihre normale Zusammensetzung liefern. Aus den Analysenergebnissen lassen sich lediglich vergleichende Aussagen gewinnen, wobei günstig ins Gewicht fällt, daß alle Präparate derselben Vorbehandlung unterworfen wurden.

Präparat	% C	% H	% O
1. Phenol-Formaldehyd	68,35	5,68	25,97
2. Phenol-Formaldehyd stärker vernetzt	70,30	5,80	23,90
3. Resorzin-Formaldehyd	64,77	4,69	30,54
4. Pyrogallol-Formaldehyd	57,16	4,67	38,17
5. Hymatomelansäure	55,08	4,50	40,42
6. Glucose-Huminsäure	60,94	4,67	34,39
7. Humin I	61,06	4,62	34,32
8. Humin II	61,86	4,50	33,64
9. Melanoidinsäure	58,39	5,23	32,78
10. Melanoidin	66,02	5,55	26,93
11. Nigrosin	62,48	4,07	25,05

Vergleicht man die Phenolkondensate 1 bis 4 miteinander, indem man aus diesen Werten das Verhältnis $C_6 : H_n : O_n$ bildet, so sieht man, daß sie noch Sauerstoff aufgenommen haben.

Die Sauerstoffaufnahme und der Gesamtgehalt an Sauerstoff sind nicht einheitlich, sondern weisen einen Gang auf. Mehr sauerstoffhaltige Präparate haben stärker saure Eigenschaften. Präparat 2 hat einen niedrige-

ren Sauerstoffgehalt als Präparat 1, was hier auf einen stärkeren Vernetzungsgrad hinweist. Die Präparate 5, 6, 7 und 8, dargestellt aus Glucose und Schwefelsäure, entstammen einer Versuchsreihe, wie sie unter Humifizierung beschrieben wurde.

Betrachten wir das prozentuale Verhältnis C:H:O, so ergibt sich in der Reihe Glukose — Humin II ein richtiges Bild:

Präparat	% C	% O	% H
Glukose	37,5	6,25	56,3
Hymatomelansäure	55,05	4,50	40,42
Huminsäure	60,94	4,67	34,39
Humin I	61,06	4,52	34,32
Humin II	61,68	4,50	33,64

Der Inkohlungsprozeß führt, wie zu erwarten, zu einer Anreicherung an Kohlenstoff. Die hier nicht aufgeführte Fulvosäure müßte die kohlenstoffärmste Verbindung sein. Darauf folgt die Hymatomelansäure, dann die Huminsäure und schließlich Humin I und Humin II.

Die Hymatomelansäure enthält weniger Kohlenstoff als die Huminsäure. Verschiedentlich findet man aber einen höheren Gehalt angegeben. Unser niederer Wert ist gut mit unserer Theorie der Kondensation zu vereinbaren.

Einen ähnlichen Gang werden auch andere humide Stoffe aufweisen müssen, wenn sie aus Monomeren durch Kondensation in Polymere übergehen. Ein weiteres Beispiel wäre die Bildung von Melanoidin aus Glucose und Glykokoll.

VI. Elektrotitration

Frühere Autoren haben die Huminsäure zur besseren Charakterisierung elektrometrisch titriert. Nach ihren Angaben erhält man Werte, welche zur Ermittlung des Äquivalentgewichtes dienen können. Wir haben dieses Verfahren nachgeprüft, um aus dem Verlauf der Kurven das Verhalten der einzelnen Huminsäuren verschiedener Darstellung zu vergleichen.

Unseren Untersuchungen der Elektrotitration lag folgende Überlegung zugrunde: Zuerst wird das monomere Phenol C_6H_5OH elektrometrisch titriert, von welchem Molgewicht und Anzahl der OH-Gruppen bekannt ist. Dann wird eine Phenolhuminsäure aus eben diesem Phenol mit Formaldehyd dargestellt und unter genau den gleichen Bedingungen elektrotitriert. Am Verlauf der beiden Kurven müßte sich dann etwas aussagen lassen über die Vernetzung der monomeren Bausteine, ihren Einfluß auf die Dissoziation der OH-Gruppen und die Richtung dieser Veränderung.

Weiter müßten Huminsäuren verschiedener Darstellung und Herkunft unter gleichen Bedingungen einen ähnlichen Verlauf der Kurven ergeben. Mit steigendem Polymerisationsgrad muß die Menge an austauschbaren Kationen abnehmen, was zunehmende Steilheit der Kurven anzeigen müßte.

Zuvor haben wir die Werte von Odèn graphisch zum Vergleich aufgetragen.

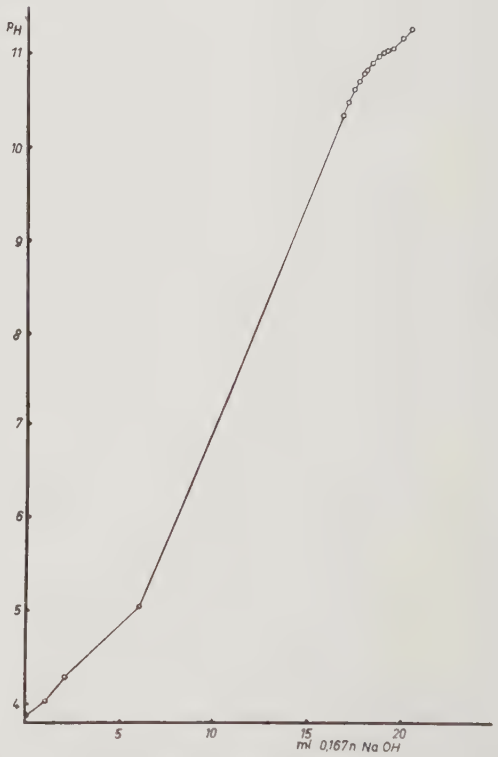


Abb. 6. Kontinuierliche Elektrotitration von 1,101 g Huminsäure mit 0,167 n NaOH nach Sven Odèn (15)

Odèn entnimmt dieser Kurve, daß die Menge der verwendeten Huminsäure mit 19 bis 20 ml der Natronlauge neutralisiert worden ist, und berechnet daraus ein Äquivalentgewicht der Huminsäure zu 345 bis 350.

Wir haben diese Versuche wiederholt und eine ganze Reihe von Huminsäuren verschiedener Herkunft mit 1n NaOH potentiometrisch unter verschiedenen Bedingungen sorgfältig titriert. Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß sich bei kontinuierlicher Titration die gemessenen Werte der Potentiale sprunghaft und unregelmäßig ändern.

Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß in unvollständig peptisierter Huminsäure nicht alle OH-Gruppen zugänglich sind. Das Gleichgewicht mit der zur Titration verwendeten NaOH kann sich in der kurzen Zeit von fünf Minuten nicht einstellen, weil die Peptisation der Huminsäure ebenso wie ihre Flockung (21) längere Zeit braucht. Ein Gleichgewicht kann sich bei der üblichen kontinuierlichen Titration nicht einstellen. Die Huminsäuren müssen vor der Titration erst völlig peptisiert werden, damit alle vorhandenen OH-Gruppen auch zugänglich sind und von der Titration erfaßt werden.

Zur völligen Peptisation haben wir die Huminsäure mit einer ausreichenden Menge an Alkali erst mehrere Tage stehen lassen. Je 1 g der Huminsäure wurde mit 10 m Val Alkalihydroxyd mehrere Tage hindurch peptisiert und die Lösung dann mit einer entsprechenden berechneten Menge an nHCl auf die notwendige Menge an Na OH gebracht. Für die gesamte Zahl von 21 Proben wurden also 21 g Huminsäure mit 210 mVal NaOH und 1680 ml Wasser versetzt und unter Verschluß und unter häufigem Schütteln 10 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden je 80 ml der peptisierten Lösungen auf 21 Gläser mit Schliffstopfen verteilt, so daß in jedem Glas 1 g Huminsäure und 10 ml NaOH waren.

Zu den Proben 0 bis 10 wurden dann absteigend 10 bis 0 ml nHCl und zu den Proben 11 bis 21 wurden ansteigend 1 bis 10 ml nNaOH hinzugegeben. Darauf wurden alle Proben auf ansteigend 100 ml aufgefüllt.

Da eine Verfärbung der Lösung erst außerhalb des Umschlages der zweiten OH-Gruppe auftrat, konnte auf eine wiederholte Titration mit der Wasserstoffelektrode anstelle von Antimon verzichtet werden.

Nun wurden mehrere Präparate, wie bereits eingehend geschildert, nach vorheriger Peptisation diskontinuierlich titriert. Zur Veranschaulichung seien einige Kurven dieser Titrationen wiedergegeben.

Während die Kurve der Phenoltitration in ihrem Äquivalenzpunkt sich deutlich wendet, ist beim Resorzin und bei den polymerisierten Präparaten kein Wendepunkt festzustellen. Die Kurven der Kondensate sehen wie einfache Adsorptionskurven aus. Die Kurve der höher polymerisierten Präparate verläuft steiler als die der niedriger polymerisierten, weil die Anzahl der reaktiven OH-Gruppen abgenommen hat.

Probe Nr. Reagenz	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Humider Stoff	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
ml n NaOH	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ml H_2O	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ml n HCl	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0										
ml n NaOH												1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ml H_2O	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Ges. Volumen in ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ges. ml n NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Die so angesetzten Lösungen wurden noch weitere drei Wochen unter häufigem Umschütteln zur völligen Umsetzung der Huminsäure mit dem NaOH verschlossen aufbewahrt. Schließlich wurde von jeder einzelnen Probe sorgfältig das Potential der Antimon-Luftelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Die gemessenen Potentiale wurden dann gegen die ml n NaOH graphisch aufgetragen.

Um die Methode zu prüfen, wurde zu Anfang das reine monomere Phenol gemessen. Hierzu wurde in 21 Flaschen von 200 ml Inhalt mit Glasstopfen je 1 g Phenol kristallisiert DAB 6 gegeben. Dann wurden von 0 bis 20 ml n NaOH ansteigend hinzugefügt und das Gesamtvolumen jeweils mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von jeder Probe wurde das Potential gemessen. Die Kurve zeigt den erwarteten Sprung mit ausreichender Genauigkeit an.

Der theoretisch erwartete Äquivalenzpunkt ist durch den Pfeil angezeigt, er berechnet sich zu 10,63 mVal für 1 g Phenol (1000/94 = 10,63).

Als weitere Eichsubstanz haben wir unter denselben Bedingungen Resorzin titriert.

Beim Resorzin mit zwei phenolischen OH-Gruppen konnte man erwarten, daß die beiden schwach sauren Gruppen zwei Wendepunkte ergeben werden.

Die theoretischen Äquivalenzpunkte liegen bei 4,55 und 9,10 mVal für 1 g Resorzin (1000:110 = 9,1). Die Pfeile geben die theoretischen Äquivalenzpunkte an. Die Kurve zeigt keine deutlichen Wendepunkte mehr. Der gestrichelte Teil der Kurve ist nicht genau, weil das Resorzin durch Luftsauerstoff mit steigendem pH-Wert immer stärker zu einer Huminsäure oxydiert und polymerisiert wird. Dieses Kurvenstück ist für die Kenntnis der Dissoziation der zweiten OH-Gruppe von geringerer Bedeutung. Es läßt sich voraussehen, daß, wenn die erste OH-Gruppe keinen deutlichen Knickpunkt erkennen läßt, die zweite wegen ihrer noch geringeren Dissoziation erst recht keine Unstetigkeit aufweisen wird.

Der Ausgangswert unserer Kurven liegt etwas tiefer als der von reiner Huminsäure in wäßriger Suspension, weil unsere ersten Proben vom Peptisieren etwas NaOH

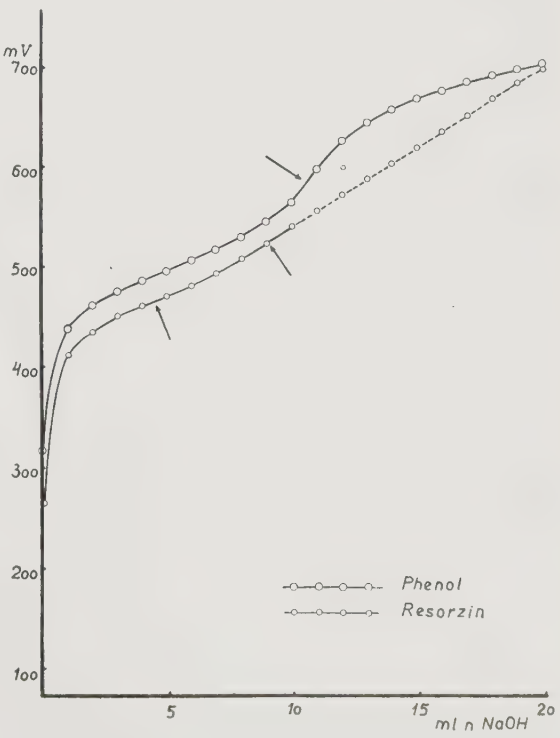


Abb. 7. Diskontinuierliche potentiometrische Titration 1g Phenol mit n NaOH : 1 g Resorzin mit n NaOH

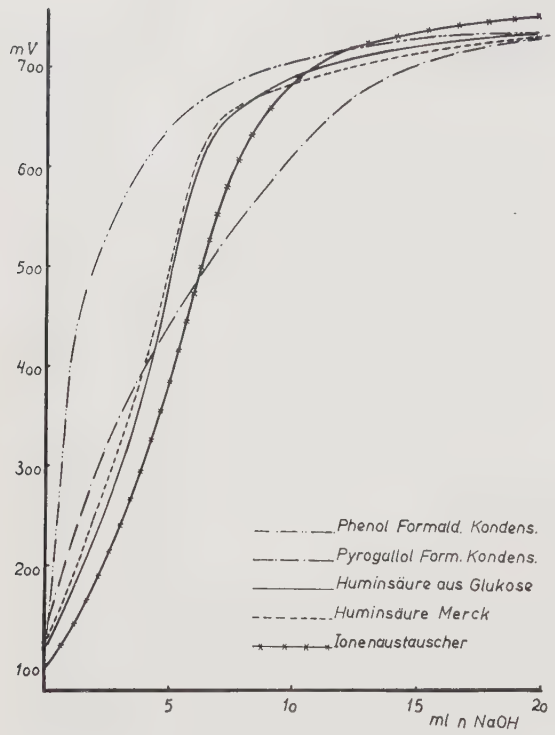


Abb. 8. Diskontinuierliche potentiometrische Titration: je 1 g Substanz mit 1 n NaOH

enthalten, welches dann durch HCl neutralisiert wurde. Das dabei gebildete NaCl erhöht nach der reversiblen Gleichung

$$\text{Huminsäure} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na-Humat} + \text{HCl}$$

die Azidität ein wenig. Dieser Umstand stört aber den Verlauf der Kurven nicht.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Versuche ist, daß man mittels Elektrotitration keine Wendepunkte für Aussagen über das Äquivalentgewicht der Huminsäuren erhalten kann. Die Kurven ähneln den Adsorptionsisothermen kolloider Stoffe.

Unvollständig peptisierte Präparate können Wendepunkte oder Äquivalenzpunkte vortäuschen. Die Peptisation ist ein zeitlich langsam verlaufender Vorgang, bei welchem allmählich die reaktiven Gruppen freigelegt und zugänglich werden.

Nach unserer Auffassung als ähnlich und verwandt erkannte Stoffe verhalten sich auch bei der Elektrotitration analog und bestätigen damit nochmals experimentell unsere Theorie von der Struktur der Huminsäuren.

Vergleicht man den Kurvenverlauf der elektrometrischen Titration mit den Chromatogrammen der Elektrophorese, so ergibt sich ein übereinstimmendes Verhalten.

Monomeres Phenol als Eichsubstanz ergibt einen deutlichen Wendepunkt an der theoretisch erwarteten Stelle. Resorzin zeigt keine deutlichen Wendepunkte mehr. Um so weniger wird man bei den polymeren Huminsäuren Wendepunkte erwarten können.

Steiler verlaufende Kurven bedeuten weniger OH-Gruppen oder höheren Vernetzungsgrad. Der Einfluß der Vernetzung wirkt derart, daß die OH-Gruppen immer weniger dissoziieren können.

Peptisiert man vor der Elektrotitration die Huminsäure völlig durch Hinzufügen von Lauge und genügend langes Stehenlassen, so erhält man ausgezeichnet reproduzierbare und genaue Werte, wie die gemessenen Daten zeigen. Dieses Verfahren ist für alle ähnlichen Untersuchungen zu empfehlen: Diskontinuierliche Elektrotitration oder Elektrotitration nach völliger Peptisation.

Mehrere Versuche zur Erzielung stärkerer Effekte unter Anwendung der diskontinuierlichen potentiometrischen Differenztitration ergaben keine Anhaltspunkte für ein anderes Verhalten als das beschriebene. Diese Differenztitrationen wurden mit Hilfe von zwei speziellen Sb-Elektroden durchgeführt.

VII. Ionenaustausch

Huminsäuren können Kationen austauschen. Die Austauschkapazität liegt zwischen 2 bis 5 mVal je g Huminsäure und läßt Schlüsse auf die Anzahl der austauschfähigen H-Ionen und das Äquivalentgewicht zu. Diese Untersuchungsmethode liefert exakte Werte, wenn man neutrale Reaktion einhält. Arbeitet man an der Luft und in kohlensäurehaltigen Lösungen, werden nicht alle H-Ionen durch das jeweilige Kation ausgetauscht, denn nach der reversiblen Gleichung

$$\text{Humat} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Huminsäure} + \text{Karbonat}$$

verändert schon die Kohlensäure das Gleichgewicht und verschiebt es zur rechten Seite. Bei Vorversuchen mit CO_2-haltigen Lösungen wurde nur ein Viertel bis ein Drittel der austauschbaren Ionen gefunden. Diese Methode hat den einzigen Nachteil, daß die Präparate in einer kom-

pakten, also difformen oder stark vernetzten Form vorliegen müssen. Schwach polymerisierte oder kondensierte Präparate dispergieren und laufen beim Auswaschen durch das Frittenfilter oder verstopfen die Poren.

Durchführung des Versuchs

Als Reagenzien werden benötigt:

1. Etwa 1 n Ba-Acetatlösung p_H 7, eingestellt mit Essigsäure und Ba $(OH)_2$. Ein geringer $BaCO_3$-Niederschlag fällt nach 12 Stunden zu Boden, stört nicht, sondern gewährleistet völlige CO_2-Freiheit.

2. Aqua dest., p_H 7 mit $Ba(OH)_2$ eingestellt wie oben. In beiden Fällen taucht der Heber nur so tief in die Flasche, daß er etwa 3 bis 4 cm über dem Niederschlag ist. Der Niederschlag braucht nicht abfiltriert zu werden.

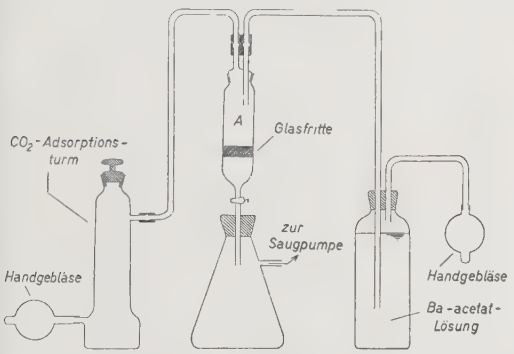


Abb. 9 Anordnung zur Bestimmung der Austauschkapazität

1 g Substanz wird in das Austauschgefäß A gebracht und das Austauschgefäß verschlossen. Zur Verdrängung der Kohlensäure aus A wird bei gelöstem Anschluß für die Ba-Acetatflasche durch den Natronkalkturm mit dem Handgebläse CO_2-freie Luft hindurchgeleitet. Danach wird die Flasche mit neutraler Ba-Acetatlösung rasch angeschlossen. Das Handgebläse beim Natronkalkturm wird abgenommen und die Ba-Acetatlösung in das Austauschgefäß A hineingedrückt. Gleichzeitig wird mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt. Der Austausch ist beendet, wenn die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert (p_H 7), was erfahrungsgemäß etwa nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Ba-Acetatlösung der Fall ist. Die Ba-Acetatflasche wird rasch gegen die Flasche mit neutralem Waser umgetauscht und in derselben Weise mit neutralem Wasser der Überschuß des Ba-Acetats ausgewaschen. Das Waschen ist beendet, wenn die ablaufende Flüssigkeit keine Ba-Reaktion mit SO_4-Ionen gibt. Jetzt wird der Verschluß des Austauschgefäßes A abgenommen und die Saugflasche gewechselt. Die Huminsäure liegt als reines Ba-Humat vor. Um die Ba-Ionen auszuwaschen, wird 0,05 n HCl hindurchgegeben, bis unten keine Ba-Ionen mehr erscheinen. Das Ba wird als $BaSO_4$ gravimetrisch bestimmt.

Präparat	mg $BaSO_4$	mVal
Huminsäure Merck	291,0	2,5
Huminsäure aus Glukose	295,1	2,53
Humin I	152,7	1,31
Humin II	139,8	1,20
Melanoidin	125,9	1,08
Anilinschwarz	0	0
Nigrosin, alkohollöslich	0	0

Die hier untersuchten Präparate sind nicht getrocknet worden. Beim Trocknen verlieren humide Stoffe, wie wir häufig fanden, einen Teil ihrer OH-Gruppen. Daher sinkt nach dem Trocknen das Austauschvermögen.

Beim Einhalten dieser Bedingungen erhält man die maximale Austauschfähigkeit, die eine Huminsäure überhaupt geben kann.

Huminsäure Merck und Huminsäure aus Glukose zeigen auch hier wiederum große Ähnlichkeit. Ihre Austauschkapazitäten sind mit 291,0 bzw. 295,1 mg $BaSO_4$ je Gramm nahezu gleich.

Bei fortschreitender Humifizierung und Inkohlung sinkt, wie erwartet, die Austauschkapazität, was aus den Präparaten: Huminsäure aus Glukose, Humin I und Humin II zu entnehmen ist. Diese drei Präparate wurden einer Darstellungsreihe entnommen. Das Melanoidin tauscht Kationen aus, verhält sich also wie ein Humin.

Anilinschwarz und Nigrosin tauschen meßbar keine Kationen aus.

VIII. Elektrophorese und elektrophoretische Chromatographie

Zur Elektrophorese wurden die Proben in 0,1 n NaOH gelöst, notfalls mit 20 % Glyzerin beschwert und nach vorsichtigem Überschichten mit Wasser im Elektrophoresegerät nach Nernst bei 50 Volt untersucht.

Alle untersuchten Huminsubstanzen wandern zur Anode, sind also Kolloidanionen, mit Ausnahme der viel Stickstoff enthaltenden Proben sowie der Huminbase. Diese zeigen eine Wanderung zur Kathode, flokken aber rasch aus.

Die chromatographische Trennung von Huminsäuren wurde zuerst von Souci (12) vorgeschlagen, sie führt mit Aluminiumoxydsäulen zur Charakterisierung und Trennung kleiner Mengen und liefert dann brauchbare Ergebnisse. Kombiniert man beide Verfahren, so erhält man die chromatographische Papierelektrophorese (22, 23). Wie wir feststellen konnten, eignet sich diese Methode zur Analyse und Trennung der Huminsäuren.

Läßt man das Sol mit einer Pufferlösung an einem Filterpapier linienförmig senkrecht herunterfließen und legt waagerecht ein elektrisches Feld an, so werden die Kolloidionen als Ladungsträger aus der geraden Bahn abgelenkt. Der Grad der Ablenkung hängt ab von der Ladung des Kol-

loids nach Richtung und Stärke, wenn sonst gleiche Bedingungen gewählt werden.

Zur Durchführung der Versuche wurde eine Anordnung getroffen, wie sie von W. Grassmann und K. Hannig (26) und E. L. Durrum (27) beschrieben wurde. Die Trennung ist als positiv zu betrachten, wenn die Mischung in die einzelnen Komponenten aufgespalten wird.

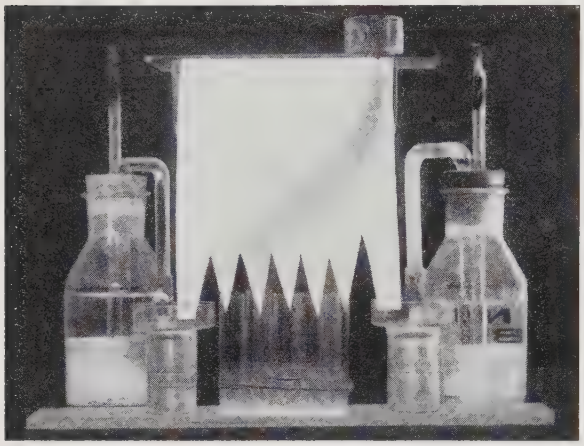


Abb. 10. Apparatur für elektrophoretische Chromatographie

Die Abbildung zeigt die Anordnung zur elektrophoretischen Chromatographie, wie wir sie verwendet haben. Das Papier taucht in die Pufferlösung und wird von ihr benetzt. Durch einen Papierheber wird die zu trennende Lösung auf das Papier punktförmig aufgetragen. Die beiden äußeren seitlichen Enden des Papiers tauchen in Schalen mit Pufferlösung ein, die mit gesättigten Kalomelelektroden verbunden sind.

Verwendet wurde ein Puffer aus Phosphat, Barbiturat oder Veronalat oder Salicylat von p_H 8 bis 9 wechselnder Konzentration von 1 molar bis 0,1 molar. Optimale Bedingungen fanden wir bei mittleren Pufferkonzentrationen. Die Spannung war 220 oder 400 Volt, Stromstärke 3 bis 20 Milliampere. Als Papier waren die Sorten 2040, 2043 und 2045 der Firma Schleicher & Schüll günstig. Von den zahlreichen Versuchen sind einige Ergebnisse dargestellt.

Abb. 11. Huminsäure Merck, Phosphatpuffer, p_H 8, 200 Volt, 12 mA, Papier SS 2040

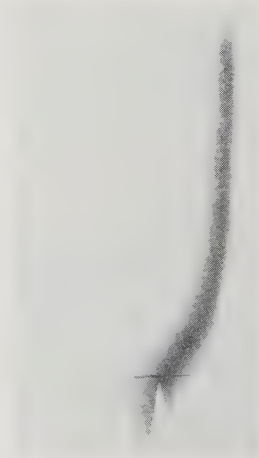


Abb. 12. Phenol-Formaldehyd-Kondensat, Resorzin-Formaldehyd-Kondensat, Pyrogallol-Formaldehyd-Kondensat, Huminsäure Merck
Puffer: Salicylat + Veronalat + Phosphat, p_H 8, 400 Volt 13 mA

Abb. 13. Nigrosin, Hymatomelansäure, Huminsäure. Phosphatpuffer 1:1, Veronalat, p_H 8, 400 Volt, 10 mA, Papier SS 2040
Links: schwarzes Nigrosin; Mitte: braune Huminsäure; Rechts: gelbe Hymatomelansäure

Mit der Elektrophorese auf Papier gelingt es nachzuweisen, daß die von uns dargestellten Substanzen sich analog verhalten und identische Form der Kurven aufweisen. Darüber hinaus gelingt auf diese Weise eine Trennung der einzelnen Huminsäuren und der Huminsäure von Fulvosäuren und Hymatomelansäuren. Besonders die stickstoffhaltigen Proben zeigen an ihrer dunkleren Farbe, daß eine Trennung möglich ist. Dies kommt in der Schwarzweißwiedergabe der Abbildung nicht zum Ausdruck.

Optimale H-Ionenkonzentration ist 8. Ein Erhöhen der Spannung von 200 auf 400 Volt bringt keine wesentlichen Vor-

teile. Die Pufferkonzentration muß genau eingehalten werden, denn bei zu hoher oder zu niederer Konzentration ist die Trennung unvollständig. Störend macht sich ein Eintrocknen der Lösung trotz Überdecken mit einer Glasglocke, besonders dicht an den Elektrodengefäßen bemerkbar.

IX. Röntgenanalysen von Huminsäure und Graphitsäure

Strukturanalysen von Huminsäuren mittels Röntgenstrahlen sind bereits (31, 32, 33) durchgeführt worden. Die erhaltenen Ergebnisse sind nicht einheitlich. Eine bestimmte Aussage über die Struktur konnte nicht gemacht werden.

Einige unserer Präparate wurden ebenfalls einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Unsere Ergebnisse differieren von den oben erwähnten. Wir fanden, daß Huminsäuren überhaupt keine Interferenzringe geben.

Auf der Suche nach Stoffen, deren Eigenschaften denen der Huminsäuren ähnlich sind, stießen wir auf das Lignin und die Graphitsäure. Beide Stoffe bilden leicht Huminsäure. Es lag nahe anzunehmen, daß sie auch eine ähnliche Struktur haben. Da die Ähnlichkeit der Strukturen durch Vergleiche von Röntgendiagrammen bewiesen werden sollte, war Voraussetzung, daß sie Interferenzen geben. Außerdem sollte ihre Struktur bekannt sein. Das Lignin erfüllte diese Bedingungen nicht und mußte für weitere Untersuchungen ausscheiden*).

Graphitsäure aber ist röntgenkristallin, sie kann durch alkalische Oxydation in Huminsäure überführt werden. Graphitsäuren und Huminsäuren geben unterschiedliche Röntgenbilder. Uns interessierte die Frage: Wie wird die Graphitsäure zu Huminsäure oxydiert, und über welche Zwischenstufen hinweg wird die Oxydation verlaufen.

Vergleichen wir die Eigenschaften von Graphitsäure**) und Huminsäure, so finden wir ein ähnliches Verhalten in bezug auf

1. Dispersionsgrad (beide sind Kolloide),
2. Farbe und Farbänderung in Säuren und Laugen,
3. Hydrophilie und Quellbarkeit,
4. Säureeigenschaften,
5. Basenaustauschvermögen.

An Unterschieden finden wir

1. Huminsäure läßt sich durch Hydrazin oder $SnCl_2$ nicht zum Kohlenstoff reduzieren,
2. Huminsäure ist gegen ClO_2 aus $KClO_3$ und HNO_3 unbeständig,
3. Huminsäure läßt sich nicht ohne weiteres in Graphitsäure überführen.

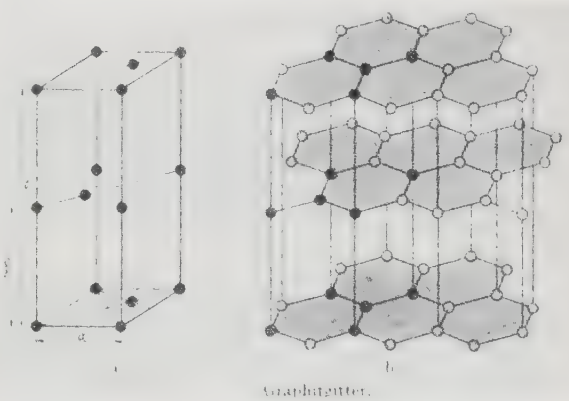
Die Eigenschaften und die Struktur der Graphitsäure sind durch Arbeiten von H. Thiele (29) und U. Hofmann (30) bis in viele Einzelheiten bekannt. Zur Vervollständigung unserer Übersicht wurde auch der Graphit hinzugezogen.

Verschiedene Graphite, mehrere Graphitsäuren und mehrere Huminsäuren wurden nach Debye-Scherrer mit CuKα-Strahlung aufgenommen. Den Übergang Graphitsäure/Huminsäure haben wir so untersucht, daß eine wäßrige Suspension kolloider Graphitsäure mit Kalilauge und Wasserstoffperoxyd oxydiert wurde. Diese Oxydation ist wegen der Farbänderung leicht zu verfolgen und auf bestimmten Stufen festzuhalten.

Graphit

Das Graphitgitter ist nach Debye und Scherrer, A. Hull, O. Hasse u. H. Mark, I. D. Bernal, C. Maugin, F. Ebert und H. Ott bekannt. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich bei U. Hofmann (30). Graphit hat eine Schichtebenenstruktur, in welcher die Schichtebenen senkrecht zur c-Achse in einem verhältnismäßig weiten Abstand von 3,39 Å liegen. Innerhalb der Schichten bilden die C-Atome Sechsringe, jedes C-Atom ist von 3 anderen im Abstand von 1,42 Å und einem weiteren Abstand von 2,46 Å wiederum von 3 C-Atomen umgeben. Innerhalb der C_6-Ringe liegt eine Atombindung und eine metallische Bindung vor, während die einzelnen Ebenen gegenseitig durch van der Waals-Bindung nur schwach zusammengehalten werden.

Dieser Aufbau erklärt auch die Eigenschaften des Graphits. Die van der Waalssche Bindung ist schwächer als die Atom-



Graphitgitter.

Abb. 14. Elementarzelle, Schichtebenengitter Orthohexagonale Indizierung mit a = 4,25 Å, b = 2,46 Å und c = 6,69 Å

*) Chemisch ist das Lignin durch die Arbeiten von K. Freudenberg als Derivat des Phenylpropans erkannt und auf biologischem Wege aus Coniferylalkohol synthetisiert worden.

**) Mit Infrarotabsorptionsmessungen wurde begonnen. Graphitsäure absorbiert bei 3—15 μ fast vollkommen (95%). Das Hydrosol hat eine starke Bande bei 3,55 bis 2,06 μ, nach privater Mitteilung von H. Kroepelin.

und Metallbindung der Schichten. Die Schichtebenen können leicht gegeneinander verschoben werden, ebenso auch erweitert. Das Gitter erweitert sich, wenn bestimmte andere Atome oder Atomgruppen zwischen die Schichtebenen aufgenommen werden.

Die Aufnahmen wurden unter folgenden Bedingungen gemacht:

CuKα-Strahlung mit $\lambda = 1{,}5398$ Å, Röhrenspannung 32 kV, Stromstärke 30 mA.

Die Intensitäten der Interferenzringe sind mangels eines Registrierphotometers geschätzt.

Graphit

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
12,70	s. schw.	0,048	101	0,0457
13,23	s. s. st.	0,053	002	0,0529
21,55	s. schw.	0,1345	200	0,1311
22,13	st.	0,142	201	0,1443
27,0	st.	0,2061	004	0,2117
29,6	s. schw.	0,244	211	0,2472
38,32	schw.	0,3845	020	0,4116
41,45	schw.	0,4382	006	0,4765
42,90	s. s. schw.	0,463	205	0,4619
46,9	mittel	0,533	400	0,5242
51,0	mittel	0,604	402	0,5771
66,2	schw.	0,837	026	0,8881
68,0	schw.	0,8597	008	0,8470
71,0	schw.	0,894	402	0,9170

s. st. = sehr stark; st. = stark; m. = mittel; schw. = schwach; s. schw. = sehr schwach; s. s. schw. = sehr, sehr schwach; verw. = verwaschen.

Graphitsäure

Für die Kenntnis der Lage der Interferenzringe der Graphitsäure wurden Proben von grauer, gelber, brauner, braunschwarzer und grüner Graphitsäure in Wasserstrahlpumpenvakuum bei 50° getrocknet und aufgenommen. Auf eine Trocknung im Hochvakuum wurde verzichtet, da gerade die etwas wasserhaltigen Präparate von besonderem Interesse waren.

U. Hofmann und Mitarbeiter bestätigen: Das Gerüst des Graphits in der Graphitsäure bleibt erhalten. Der 002 Interferenzring des Graphits verkleinert sich aber bei der Graphitsäure merklich und liegt unmittelbar in der Nähe des Primärflecks. Dies weist auf eine Erweiterung der Netzebenenabstände hin. Während der Graphit einen Netzebenenabstand von 3,34 Å hat, steigt er bei der Graphitsäure auf 6,2 bis 6,8 Å. Gequollene Graphitsäure hat einen noch größeren Netzebenenabstand, der unter Wasser bis 11,0 Å gehen kann. Die Ausdehnung innerhalb der C_6-Ringe ist bei der Graphitsäure kleiner, sie beträgt 2,77 Å.

Graphitsäure schwarz

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
5,75	st.	0,0100	002	0,0100
11,4	schw.	0,0391	004	0,0400
21,15	st.	0,1300	200	0,1310
38,5	m.	0,388	020	0,390

Netzebenenabstand aus (002): 7,70, aus (020): 1,238. Gitterkonstante $c = 15{,}40$, $b = 2{,}476$.

Graphitsäure grün

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
5,6	st.	0,0095	002	0,0095
11,0	m.	0,0364	004	0,0370
21,25	s. st.	0,1314	200	0,1310
38,5	st.	0,3875	020	0,3930

Netzebenenabstand aus (002): 8,33, aus (020): 1,235. Gitterkonstante $c = 16{,}66$, $b = 2{,}470$.

Graphitsäure gelb

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
7,0	st.	0,0149	002	0,0149
21,25	st.	0,1314	200	0,1310
38,5	schw.	0,3875	020	0,3930

Netzebenenabstand aus 002: 6,31, aus 020: 1,235. Gitterkonstante: $c = 12{,}62$, b = 2,47.

Graphitsäure grau

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
4,5	st.	0,0060	002	0,0060
11,0	verw.	0,0364	004	—
22,0	verw.	0,1403	200	—

Netzebenenabstand aus 002: = 9,97. Gitterkonstante: $c = 19{,}94$.

Bei stark gequollenen Graphitsäurepräparaten wird die Indizierung der höheren Flächeninterferenzen ungenau. Aus der sehr deutlichen Interferenz der Fläche 002 müßte sich theoretisch für die Fläche 004 ein Winkel von 8,85° ergeben. Statt dessen erhält man einen breiten Interferenzring, der bei dem Interferenzring der Fläche 002 anfängt und sich bis etwa 11,0° ausdehnt. Dasselbe kann man auch von der Fläche 200 sagen. Bei den weniger wasserhaltigen Präparaten ändert sich lediglich, entsprechend der Quellung, der innerste Ring der Fläche 002, alle anderen bleiben erhalten.

Graphitsäure braunschwarz

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
5,95	st.	0,0109	002	0,0108
21,2	schw.	0,1308	200	0,1310
38,45	s. s. schw.	0,3866	020	0,3930

Netzebenenabstand aus 002: 7,43, aus 020: 1,350. Gitterkonstante: $c = 14{,}86$, $b = 2{,}70$.

Die Zwischenstufen von der Graphitsäure zur Huminsäure werden am Schluß dieses Kapitels behandelt. Hier sollen die Huminsäuren vorweg behandelt werden.

In der Literatur findet man Hinweise auf eine Andeutung beginnender kristalliner Schichtebenenstruktur. So haben I. Siedletzky und B. Brunowsky (31), H. Saeki (32) und H. Hamdi und E. Brandenberger (33) Röntgenaufnahmen gemacht und gefunden, daß die Huminsäuren schwache Interferenzringe ergeben.

Tabelle nach Hamdi (33)

Hamdi und Brandenberger		Siedletzky und Mitarbeiter		Saeki
Interferenzwinkel	Int.	Interferenzwinkel	Int.	Interferenzwinkel
—	—	7,59	schw.	7,0
—	—	12,59	st.	—
19,0	schw.	—	—	—
21,0	schw.	21,46	st.	21,50
24,45	schw.	—	—	—

Eine vollständige Auswertung dieser Diagramme ist nicht gegeben. Die voneinander sehr verschiedenen Diagramme haben lediglich einen gemeinsamen Interferenzwinkel bei 21,n, welcher dem 200 Interferenzwinkel des Graphits entsprechen könnte. Siedletzky und Saeki finden außerdem einen Winkel bei 7,n Grad, welcher der 002 Fläche entsprechen würde, insbesondere bei der Graphitsäure. Der theoretische Wert für 002 beim Graphit liegt bei 13° 30′.

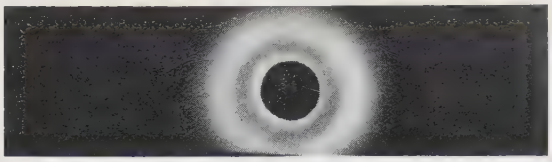
Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden mehrere Präparate reiner Huminsäure gefällt, zentrifugiert bis zur Peptisation, elektrodialysiert, bei 35° an der Luft vorgetrocknet und zur vollständigen Entwässerung zwei Stunden im Hochvakuum bei 40° getrocknet, in Markröhrchen abgefüllt und aufgenommen.

Die Abbildungen 15 bis 22 zeigen die Rö-Diagramme.

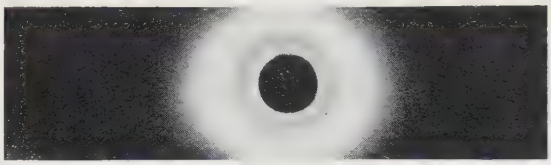
In keinem dieser Röntgendiagramme ist ein klarer und eindeutiger Interferenzwinkel festzustellen. Man könnte meinen, daß die Präparate nicht genügend getrocknet waren. Dies trifft nicht zu, denn Graphitsäure gibt unter gleichen Bedingungen im Hochvakuum bei 40° ihr Wasser vollständig ab. Man muß vielmehr annehmen, daß die Präparate von Hamdi, Siedletzky und Saeki etwas zu hoch erhitzt worden sind und bereits zum Teil zersetzt waren. Die thermische Zersetzung der Huminsäuren führt natürlich zu einem graphitähnlichen Stoff. Reinen Graphit erhält man auch durch längeres Erwärmen nicht, sondern nur durch Glühen.

Die hier auftretenden breiten, nicht indizierbaren Ringe sind keine Schwärzungen des Primärflecks, denn sie sind nicht kontinuierlich, sondern durch hellere, breitere Ringe unterbrochen. Insofern kann man eine beginnende Kristallisation in den getrockneten Präparaten erblicken. Ein Indizieren und Auswerten dieser Aufnahmen ist nicht möglich.

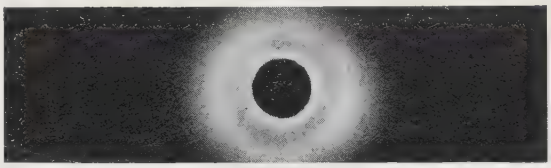
Die Huminsäuren sind daher als röntgenamorph zu bezeichnen.



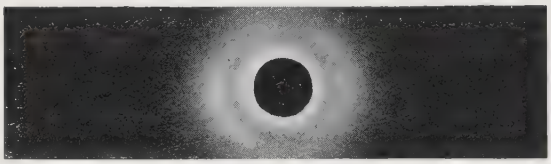
Phenol-Formaldehyd



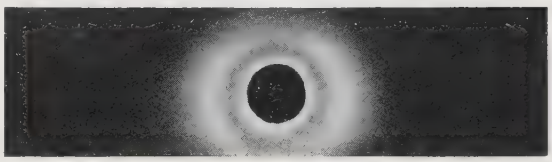
Phenol-Formaldehyd, stärk. vern.



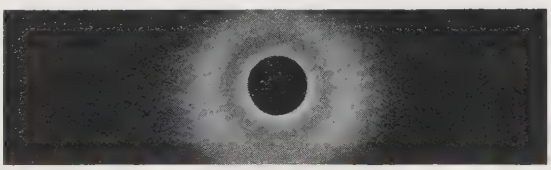
Resorzin-Formaldehyd



Huminsäure aus Glukose

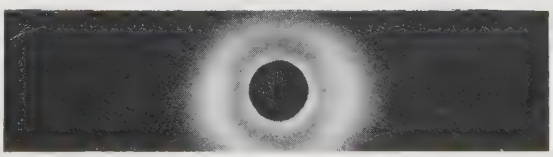


Humin II aus Glukose



Medanoidin

Melanoidinsäure



Nigrosin

Abb. 15 — 22

Graphitsäure → Huminsäure

Eine wäßrige Suspension reiner grauer Graphitsäure wurde mit KOH alkalisch gemacht und mit H_2O_2 langsam zu Huminsäure oxydiert.

Zur Beschleunigung der Reaktion wurde das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Die Mischung färbt sich mit zunehmender Oxydation braun. Während der Oxydation wurden insgesamt 4 Proben entnommen, die voneinander unterschiedliche Farben, von graubraun nach reinbraun, hatten. Die Oxydation wurde durch Ansäuern und Abkühlen abgebrochen. Die Präparate wurden dann wie sonst durch Zentrifugieren und Elektrodialyse gereinigt.

Zur Aufnahme wurden die Präparate bei 50° im Hochvakuum getrocknet und mit KCl als Eichsubstanz versetzt.

ϑ	I gesch.	$\sin^2\vartheta$	hkl	$\sin^2\vartheta$ ber.
Probe 1				
5,85	s. st.	0,0104	002	0,0104
11,20	verw.		004	
21,20	m.	0,1308	200	
38,35	schw.	0,3849	020	
Probe 2				
5,65	schw.	0,0097	002	0,0097
21,1	s. schw.	0,1181	200	
Probe 3				
5,50	st.	0,0092	002	0,0092
21,20	s. schw.		200	
Probe 4				
Keine Interferenzringe				

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4
Netzebenenabst. aus 002	7,54	7,80	8,26	—
Gitterkonstante in Å c =	15,08	15,6	16,52	—

Die b-Achse verändert sich nicht.

Bei der Umwandlung der Graphitsäure zu Huminsäure treten keine neuen Interferenzlinien auf, die auf eine Zwischenstruktur hinweisen würden. Die Graphitsäure wird also stufenweise zu Huminsäure abgebaut, was auf eine enge Verwandtschaft dieser Stoffe hinweist. Der Abbau geht so vor sich, daß die Schichtebenen der Graphitsäure unter gringer Erweiterung der c-Achse zu Huminsäure umgewandelt werden. Selbst die stark anoxydierte Probe 3 zeigt noch deutlich die Interferenzringe der Graphitsäure. Während also bei saurer Oxydation von Graphit der Sauerstoff hauptsächlich zwischen den einzelnen Schichtebenen aufgenommen wird, werden bei alkalischer Oxydation die Schichtebenen selbst oxydiert.

Das Auftreten der Graphitsäureinterferenzringe bei stark anoxydierter Graphitsäure kann man so erklären, daß der Sauerstoff die Wabenebenen der Lamellen abbaut. Auf diese Weise verkleinert sich die Lamelle, die Struktur bleibt aber noch erhalten. Da die Huminsäure röntgenamorph ist, erhält man auf dem Diagramm nur die Interferenzringe der Graphitsäure.

Die aus der Graphitsäure hergestellte Huminsäure muß nicht bis zu einzelnen C_6-Ringen abgebaut worden sein. Es ist möglich, daß eine größere Anzahl von C_6-Ringen eine kleine Lamelle bildet, die aber keine Röntgeninterferenzen mehr gibt. Demnach würde ein prinzipieller Unterschied zwischen der Graphitsäure und einer Huminsäure auf C_6-Ring-Basis oder kondensierten C_6-Ringen nicht bestehen. Der Unterschied ist vielmehr ein gradueller.

X. Der Stickstoff in den Huminsäuren

Stickstoffreie Huminsäuren können nur auf synthetischem Wege hergestellt werden.

Die in der Natur vorkommenden Huminsäuren enthalten mehr oder weniger Stickstoff, je nach den Ausgangsmaterialien und den örtlichen und zeitlichen Verhältnissen, unter denen sie entstanden sind. Ihr Gehalt an Stickstoff wechselt und erreicht maximal 5%. Dieser Stickstoffgehalt verleiht den Huminsäuren unterschiedliches Verhalten. Stickstoffhaltige Huminsäuren sind empfindlicher gegen Elektrolyte. Stark stickstoffhaltige Präparate flocken bei der Elektrolyse, bevor eine merkliche Wanderung einsetzt. Der Stickstoff erhöht dagegen die Stabilität der Huminsäuren gegenüber dem natürlichen Abbau durch die Bodenflora und Witterungseinflüsse. Vermutungen, daß stickstoffhaltige, heteropolare Huminsäuren im Boden vorkommen können, sind neuerdings von E. Küster (36) ausgesprochen worden.

Als bester Boden wird die ukrainische Schwarzerde —Tschernosem — angesehen, deren Huminsäuren 4% Stickstoff enthalten.

Auf welche Weise der Stickstoff gebunden ist, konnte bisher nicht geklärt werden. Dojarenko (34) unterscheidet Amino-, Imino- und Kernstickstoff, die

1. durch Destillation mit MgO ($-NH_2$),
2. durch Destillation mit MgO nach vorheriger Hydrolyse mit HCl (=HN),
3. Destillation nach Veraschen der organischen Substanz

erkannt werden kann.

Als günstigste Bedingung für die Aufnahme von Stickstoff in das Molekül der Huminsäure werden von Laatsch und Hudig und van Reesema schwach alkalische Reaktionen angegeben. Wittig (35) fand aber, daß in stark sauren Waldböden ebenfalls stickstoffreiche Huminsäuren vorkommen.

Um die Möglichkeit der Aufnahme von Stickstoff in das Molekül der Huminsäure in stark saurem Gebiet zu prüfen, wurden Versuche mit Glukose und Stickstoffverbindungen in 75%iger Schwefelsäure durchgeführt.

90 g Glukose und 38,5 g Glycokoll (bzw. 60 g Ammoniumsulfat oder 30 g Harnstoff) wurden in 150 ml 75%iger Schwefelsäure aufgelöst und leicht erwärmt. Nachdem die Mischung nach etwa zwei Stunden stark gefärbt war und einen merklichen Niederschlag gebildet hatte, wurde sie in viel Wasser gegossen. Die Reinigung wurde wie üblich durch wiederholtes Zentrifugieren und Elektrodialyse so lange durchgeführt, bis das Waschwasser weder NH_4- noch SO_4-Reaktionen zeigte. Um zu prüfen, ob die gebildete Huminsäure Stickstoff aufgenommen hatte, wurden Proben davon in schwefelsaurer Lösung mit H_2O_2 oxydiert und mit Neßler's Reagenz versetzt. Alle drei Huminsäuren, die aus Glukose mit Glycokoll, Harnstoff oder $(NH_4)_2SO_4$ kondensiert wurden, gaben stark positive NH_4-Reaktion.

Es scheint demnach so, als ob die Frage der Stickstoffaufnahme nicht zuletzt eine Frage der Ausgangssubstanz ist. Zucker bilden Huminsäuren sowohl im sauren als auch im neutralen wie im alkalischen Gebiet. Im sauren Gebiet bilden sie bereits für sich selbst Huminsäuren, außerdem auch mit Stickstoffverbindungen, wie unser Versuch zeigt. Im neutralen Gebiet bildet sich beim Erwärmen für sich selbst keine Huminsäure, aber mit Glycokoll treten sie gern zu Melanoidinen zusammen.

Die Bildung der Melanoidine ist sogar im alkalischen Gebiet begünstigt, was ein Versuch zeigt:

Löst man Glukose und Glycokoll in Wasser, teilt die Lösung in zwei Teile und macht einen Teil davon mit NaOH alkalisch, so stellt man bei dem Erwärmen beider Proben auf dem Wasserbad fest, daß die Reaktion bei der alkalischen Probe wesentlich schneller einsetzt.

Schließlich können Zucker in alkalischem Gebiet auch für sich Huminsäuren bilden, aber nur wenn Oxydationsmittel oder wasserentziehende Stoffe zugegeben worden sind.

Zur Aufnahme des Stickstoffs in das Molekül der Huminsäure kann gesagt werden, daß der Stickstoff in allen Medien von stark sauer bis stark alkalisch aufgenommen werden kann.

Die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen begünstigt die Bildung von Huminsäuren und erhöht ihre Stabilität.

Die Anwesenheit von Stickstoff in den Huminsäuren müßte sich auch in einer anderen Hinsicht äußern. Der Stickstoff prägt seinen Verbindungen einen basischen Charakter auf, wie es von den organischen Stickstoffverbindungen her bekannt ist. Sind zugleich noch saure Gruppen im Molekül, so müßten diese Verbindungen einen amphoteren Charakter haben und sich mit Säuren umladen lassen. Dies ist aber mit verdünnten Säuren in vielen Versuchen von uns nicht beobachtet worden. Selbst die stickstoffreichsten Huminsäuren flocken auf Zusatz von Säuren aus. Ja, sie sind sogar gegenüber neutralen Elektrolyten empfindlicher als stickstoffreie.

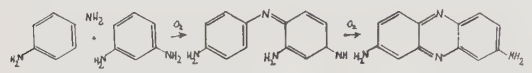
Es wäre denkbar, daß es bei einem Überschuß der basischen Eigenschaften Huminbasen geben müßte. Versuche, solche Huminbasen zu erhalten, haben wir mit verschiedenen Stickstoffverbindungen angestellt. Aminophenole und Phenylendiamine geben bei alkalischer Oxydation Huminsäuren, wobei die Diamine NH_3 abspalten. Auch Anilinschwarz gibt eine Huminsäure und keine Huminbase. Die Bildung ist ebenfalls von Stickstoffabspaltung begleitet: NH_3 + Anilin. Es sieht so aus, als ob die sauren Gruppen die basischen überwiegen müssen oder in einem bestimmten Verhältnis OH:N stehen müssen. Ist das von vornherein nicht der Fall, so wird Stickstoff abgespalten, um das Verhältnis OH:N zugunsten des OH zu ändern.

Geht man also von Monomeren oder Polymeren aus, deren Stickstoff ein Aminostickstoff ist oder war, so werden sich immer Huminsäuren bilden, nötigenfalls unter Ammoniakabspaltung.

Aber auf andere Weise ist es gelungen, Verbindungen herzustellen, die als Huminbasen anzusprechen sind. Sie entstehen bei der Oxydation von 8-Oxychinolin in saurer Lösung. Die wesentlichen Eigenschaften dieser Huminbasen sind folgende: Sie ist ein Kolloid, löst sich in Säure und fällt in Alkali aus. Sie zeigt im ultravioletten Licht keine Fluoreszenz. Die elektrophoretische Wanderung ist schwierig festzustellen, weil die Verbindung auf der Kathodenseite schnell ausflockt. Die Farbe ist gelb bis rotgelb. Bei stärkerer Oxydation geht die Huminbase in eine Huminsäure über. Diese Verbindung ist bisher in der Natur nicht festgestellt worden. Sie ist aber von besonderem Interesse in Bezug auf ihren Stickstoff. Von diesem Stickstoff weiß man mit Sicherheit, daß er in einen aromatischen Kern eingebaut ist, während andere Huminsäuren, die aus Aminoverbindungen aufgebaut werden oder Amino-

verbindungen beim Aufbau in das Molekül mit aufnehmen, sicherlich einem anderen Kern mit zugehören müssen oder den Stickstoff als Brücke oder reaktive Gruppe enthalten.

Gemeint ist hier eine Ringbildung, wie sie bei den ringgeschlossenen Chinonfarbstoffen vorkommt. Der einfachste Fall der Bildung eines chinoiden Farbstoffes ist die Oxydation von p-Phenylendiamin und m-Phenylendiamin in saurer Lösung. Diese verläuft über Indamin zum 3,6-Diaminophenazin.

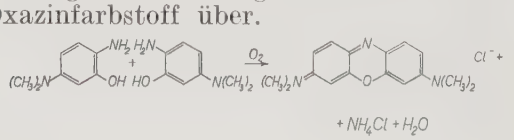


3,6-Diaminophenazin ist der Stammkörper aller Phenazinfarbstoffe, es ist eine Farbbase, deren saure Salze die eigentlichen Farbstoffe bilden.

Die Oxydation in saurer Lösung bleibt auf dieser Stufe stehen.

Nimmt man diesen anfänglichen Verlauf der sauren Oxydation auch im alkalischen Medium an, so hat man eine Vorstellung, wie der Stickstoff darin fixiert ist, und darüber hinaus, wie die Polymerisation weiter verlaufen kann. Eine Berechtigung zu dieser Annahme liegt vor, da verschiedene Stoffe, die in saurer Lösung unter Oxydation Polymere bilden, bei weiterer alkalischer Oxydation in Huminsäure übergehen. Zu diesen Stoffen gehören: Anilinschwarz, Nigrosin, 3,6-Diaminophenazin und die Huminbase aus 8-Oxychinolin. Man kann den Stickstoff zwischen den Benzolkernen auch als Brückenstickstoff ansehen. Indamin hätte eine $=N-$ Brücke, 3,6-Diaminophenazin zwei $=N-$ Brücken.

Ein wichtiger Punkt ist aber noch zu berücksichtigen, nämlich der, daß bereits Phenole und aromatische Amine bei alkalischer Oxydation in erster Linie neue OH-Gruppen bilden. OH-Gruppen sind aber auch befähigt, untereinander zu kondensieren und Sauerstoffbrücken zu bilden. Sind nur OH-Gruppen und keine NH_2-Gruppen zugegen, so können sich nur Sauerstoffbrücken bilden. Sind beide vorhanden, dann können sich auch beide Brücken bilden, wie dies die Phenazinfarbstoffe tun. So geht Oxyparadimethylphenylendiamin in essigsaurer Lösung mit Luft in einen Oxazinfarbstoff über.

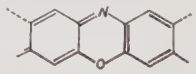


$+ NH_4Cl + H_2O$

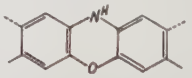
Bei dieser Verbindung wird auch eine NH_2-Gruppe als NH_4Cl abgespalten, was bei der Bildung der Huminsäuren aus stark stickstoffhaltigen Monomeren und Polymeren stets zu beobachten ist.

Zur Diskussion würde noch eine NH-Brückenbildung stehen. Diese ist sogar die wahrscheinlichere. Nur stark oxydierte Huminsäuren würden vor ihrer Spaltung vorübergehend chinoide Struktur annehmen. Bereits gebildete stickstoffreie Huminsäuren können den Stickstoff dadurch aufnehmen, daß Sauerstoffgruppen durch NH-Gruppen ausgetauscht werden oder bei der Oxydation —NH- oder =N-Stickstoff zusätzlich eingebaut wird. Da die Oxydation von aromatischen Aminen über Oxyverbindungen verläuft, ist es wahrscheinlich, daß diese Huminsäuren aus solchen Oxazinringen aufgebaut sind. Weniger wahrscheinlich sind Phenazinringe, doch sind diese nicht ausgeschlossen.

Die chinoide Struktur des Phenoxazinringes muß nicht unbedingt gewahrt bleiben. Sie ist es bei tertiärem Stickstoff. Bei sekundärem Stickstoff ist die benzoide Struktur bevorzugt.



chinoide Struktur



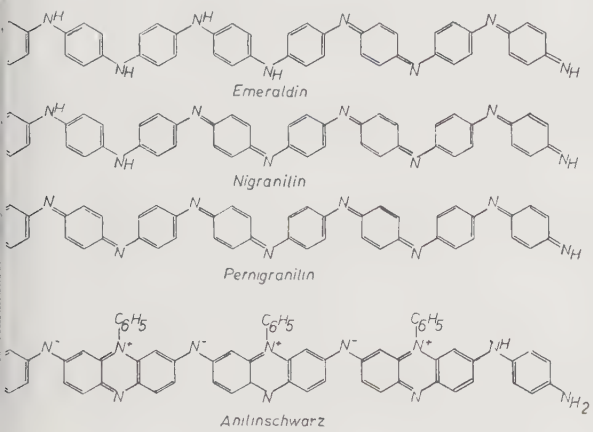
benzoide Struktur

Der Stickstoff kann mithin gebunden sein:

1. als primäre Endgruppe oder reaktive Gruppe NH_2,
2. in einer offenen Brücke
   a) als $-NH-$ oder
   b) als $=N-$ Stickstoff.
3. In einer ringgeschlossenen Doppelbrücke unter Ausbildung eines trizyklischen Systems wie beim Phenazin oder Phenoxazin-Ring,
   a) als —NH— bei benzoider Struktur oder
   b) als =N— bei chinoider Struktur.
4. Im heterozyklischen Grundbaustein
   a) als =NH (Pyrrol, Indol),
   b) als —N— (Pyridin, Chinolin).

Der umgekehrte Vorgang, die Abspaltung von Stickstoffverbindungen aus einer Mizelle, welche mehr Stickstoff gebunden enthält, als es dem maximalen Verhältnis OH:N entspricht, würde in der Bildung der Huminsäure aus Anilinschwarz vorliegen. Anilinschwarz läßt sich ebenfalls in alkalischer Lösung durch starke Oxydationsmittel in Huminsäure überführen, wie wir festgestellt haben.

Die saure Oxydation von Anilin zu Anilinschwarz verläuft nach Willstätter und Green in der Bildung von =N— bzw. N^+- und N^--Brücken und Einbau von Stickstoff in das Molekül des Phenazinringes in folgenden Stufen:



Anilinschwarz läßt sich nun unter teilweiser Abspaltung von Anilin- und NH_3- zu Huminsäure oxydieren. Zu Anfang werden sich am Benzolring OH-Gruppen bilden. Gleichzeitig wird Stickstoff in Form von Ammoniak und Anilin durch Hydrolyse abgespalten. So bildet sich Huminsäure. Der genaue Verlauf dieser Oxydation ist noch unbekannt, man darf aber annehmen, daß das trizyklische Grundgerüst erhalten bleibt. Diese Folgerung kann daraus entnommen werden, daß Anilin selbst unter gleichen Bedingungen keine Huminsäure bildet. Es kann demnach kein Abbau zum monomeren Anilin und anschließende Polymerisation zu Huminsäure stattfinden, sondern Anilinschwarz muß unter Beibehaltung seiner Struktur direkt in Huminsäure übergehen.

XI. Konstitution

Unter dem Begriff Huminsäure faßt man heute eine ganze Reihe chemischer Verbindungen zusammen, denen bestimmte Eigenschaften gemeinsam sind. Daß diese Huminsäuren aber keine chemisch einheitlichen Stoffe sind, geht daraus hervor, daß sie sowohl in der Natur als auch im Laboratorium aus verschiedenen Ausgangsstoffen entstehen können. Man könnte sie mit den Eiweißstoffen vergleichen, die aus verschiedenen Aminosäuren nach ein und demselben Prinzip aufgebaut, viele gemeinsame Eigenschaften aufweisen, sich aber in verschiedener Hinsicht voneinander unterscheiden. Die Strukturanalyse der Huminsäuren stößt auf noch größere Schwierigkeiten als die der Proteine, denn man hat bisher wegen der Empfindlichkeit dieser Stoffe beim Abbau nur Spaltstücke fassen können, die unter Zerstören des Stoffes auftreten.

Die Huminsäure ist kein chemischer, sondern ein kolloidchemischer Stoff. Allgemein bestehen Hochpolymere als Kolloide aus — als abgeschlossene Einheiten anzusehenden — Mizellen oder Mononen. Eine Mizelle ist ein Polymerisations- oder Kondensationsprodukt und könnte als großes Molekül oder Makromolekül angesehen werden, aus einfacheren Bausteinen ein und derselben Art dadurch entstanden, daß die Grundbausteine miteinander durch bestimmte Bindungen unmittelbar oder durch Brücken verbunden sind. Der Kolloidchemiker wird also nach dem Grundbaustein und seiner Bindung fragen und wird versuchen, den Grundbaustein auf irgendeinem Wege zu isolieren und ihn zu identifizieren. Diese Bausteine sind aber nur dann zu erhalten, wenn die Bindung zwischen ihnen aufgehoben wird. Im Falle der Proteine ist die —CO·NH— Peptidbildung schwächer und kann daher durch saure Hydrolyse nach E. Fischer gespalten werden. Huminsäuren zeigen ein gegenteiliges Verhalten. Die Brückenbindung ist zwar eine Hauptvalenzbindung, sie wird aber durch Hydrolyse nicht gesprengt. Werden andere chemische Abbaureaktionen, wie oxydativer Abbau, angewendet, so wird zuerst der empfindliche Mizellbaustein angegriffen und zerstört.

Es gelingt nur einen geringen Prozentsatz der Kerne zu isolieren. Die bisherigen Abbaureaktionen gestatten nicht, ein eindeutiges Bild über den Feinbau der Huminsäuren zu gewinnen. Dasselbe gilt auch von den Reaktionen, die mit Huminsäure im kolloiden Zustand durchgeführt worden sind.

Eine weitere Methode der Untersuchung der Huminsäure wäre schließlich die Synthese unter Vergleich der synthetischen Stoffe mit den natürlichen. Bei diesem Vergleich darf man keine völlige Übereinstimmung erwarten, wenn man einen Stoff als humid bezeichnen will. In der Natur entstehen Huminsäuren aus vielen möglichen Ausgangsstoffen unter variablen Bedingungen und sind daher ein Gemisch, in dem die eine oder die andere Art der Huminsäure bevorzugt oder angereichert ist. Diese Gemische sind schwierig zu trennen und

bisher in nennenswerter Konzentration nicht aufgeteilt worden, daß man durch chemische Untersuchung darüber hätte Näheres aussagen können. Synthetische Huminsäuren sind in ihrem Feinbau — nicht Polymerisationsgrad — einheitlich und können, müssen aber nicht unbedingt, Bestandteile der natürlichen sein.

Als wesentliche Probleme der Huminsäureforschung sind folgende Fragen zu diskutieren:

1. Ist der Grundbaustein ein 6-gliedriger oder 5-gliedriger Ring, und können auch andere Ringsysteme Huminsäuren bilden?
2. Müssen die Ringe carbo- oder können sie auch heterozyklisch sein?
3. Haben die Grundbausteine chinoiden oder benzoiden Charakter?
4. Sind die Grundbausteine unmittelbar oder über Brücken untereinander verbunden?
5. Wie sind die OH-Gruppen eingebaut, und wie wirken sie sich auf die Eigenschaften der Huminsäuren aus?
6. Worauf ist der saure Charakter der Huminsäuren zurückzuführen, auf OH-Gruppen, —COOH-Gruppen oder andere mögliche Gruppen wie $-SO_3H$, $-PO_3H_2$?

Um den Grundbaustein der Huminsäuren zu erforschen, sind viele Untersuchungen durchgeführt worden, ohne daß man bisher eine endgültige Lösung hat finden können. Die ältesten Diskussionen erstreckten sich in der Hauptsache darauf, festzustellen, ob der Grundbaustein 6-gliedrig oder 5-gliedrig ist.

Den 6-gliedrigen, zugleich auch carbozyklischen Ring vertreten: P. Ehrenberg (37), v. Albrecht und Malkomesy (38), Schwalbe (39), W. Eller (17), F. Fischer und H. Schrader (7) und H. Erdtman (40).

Der 6-gliedrige Ring wird durch folgende Tatsachen gestützt:

a) Synthese aus Phenolen und Polyphenolen 6-gliedriger Ringsysteme;

b) bei der Druckoxydation natürlicher und Phenolhuminsäuren entstehen Benzol-Carbonsäuren;

c) mit Chlor entsteht Chloranil.

Den 5-gliedrigen heterozyklischen Furanring vertreten: K. G. Jonas (41), J. Marcusson (42). Dieser Ring wird gestützt durch:

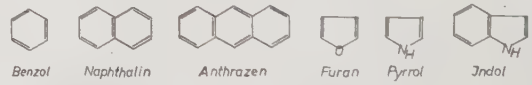
a) Synthese aus Furan;

b) bei der Druckoxydation von Furan-Huminsäuren und Zuckerhuminsäuren entstehen Furancarbonsäuren.

Wenn man die Stoffe betrachtet, welche Huminsäuren zu bilden befähigt sind, so fällt auf, daß sie abgesehen von den Kohlehydraten alle mehr oder weniger ausgeprägten aromatischen Charakter haben. Aber auch die Kohlehydrate können zyklisieren und als aromatische Verbindungen reagieren. Für die Bildung von Furanderivaten aus Pentosen und Hexosen finden sich zahlreiche Beispiele. Pentosen bilden bei der Destillation mit verdünnter H_2SO_4 Furfurol, Hexosen dagegen ω-Oxymethylfurfurol. Der wissenschaftliche Streit, den man um das Grundgerüst der Huminsäure in den zwanziger Jahren geführt hat, ist darauf zurückzuführen, daß man die Huminsäuren als chemische Substanz von einheitlichem Bau angesehen hat, wobei man zum Vergleich die natürlich vorkommenden Huminsäuren, die in der Hauptsache C_6-Ring-Huminsäuren sind, heranzog (40).

So wurden seinerzeit die als möglich vorkommenden Kohlehydrat-Huminsäuren mit Furangrundgerüst mit der Begründung abgelehnt, daß die natürliche Huminsäure bei der Druckoxydation keine Furancarbonsäuren bildet und folglich Kohlehydrathuminsäuren in der Natur nicht vorkommen können. Inzwischen ist aber erkannt worden, daß auch Zuckerhuminsäuren Bestandteile der natürlichen Huminsäure sein können und daß mithin neben dem C_6-Ring auch der Furanring vertreten sein kann.

Faßt man den Begriff der Huminsäuren weiter, so läßt sich unschwer erkennen, daß als Grundbaustein verschiedenartige Verbindungen erscheinen können. Die Ringsysteme, aus denen sich Huminsäuren ableiten und, wie wir fanden, auch darstellen lassen, sind folgende:



Außerdem noch eine Reihe anderer Verbindungen.

Man könnte, wie es mehrfach geschehen ist, den Einwand erheben, daß die Bildung der Huminsäure aus Pyrrol oder Anthrazen in der Natur nie unter so unnatürlichen robusten Bedingungen wie im Laboratorium stattfindet und mithin diese nur ein synthetisches Produkt sein können. Diesen Einwand kann man dadurch leicht entkräften, daß Benzol auch keine Huminsäure bildet. Aber schon Phenol, welches dem Benzol eng verwandt ist, ist dazu befähigt. Man kann auch erkennen, daß die bereits substituierten Ringsysteme, insbesondere die mit einer oder mehreren OH-Gruppen substituierten Systeme, leicht

Huminsäure zu bilden befähigt sind. In der Natur kommen eben diese Ringsysteme immer nur als Substitutionsprodukte vor und können daher sehr wohl als Bestandteile der natürlichen Huminsäure auftreten. Wenn man bei der Analyse der natürlichen Huminsäure, insbesondere bei der Druckoxydation, keine Pyrrol- oder Indolderivate vorfindet, so liegt dies daran, daß diese Stoffe in der Natur nicht sehr verbreitet sind. Außerdem sind sie weitaus empfindlicher als die Huminsäuren auf C_6-Ring-Basis und werden bei der Abbauanalyse zu niederen Spaltprodukten abgebaut.

Wir stellen durch diese Betrachtungen fest, daß in der Natur alle synthetisch herstellbaren Huminsäuren vorkommen können, lediglich aber aus dem Grunde nicht vorzufinden sind, weil die Ausgangssubstanzen hierfür nicht in genügenden Mengen und Konzentrationen anzutreffen sind.

Die bisher bekannten synthetischen Huminsäuren seien nun unter dem Gesichtspunkt ihrer Grundbausteine zusammengestellt.

Ringsystem Benzol

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: Phenol, o-Kresol, Salicylsäure, Brenzkatechin, Protokatechussäure, Resorzin, Hydrochinon, Tolu-Hydrochinon, Gentisinsäure, Pyrogallol, Oxy-Hydrochinon, Tetra-oxy-diphenyl, Hexa-oxy-diphenyl, o-, m-, p-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, Chinon, Graphit, Graphitsäure, Anilinschwarz, Lignin.

Ringsystem Naphthalin

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: α—Naphthol, α—Naphthylamin.

Ringsystem Anthrazen

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: Alizarin, Chinizarin.

Ringsystem Furan

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: Furan, Furfurol, Glukose, Mannose, Galaktose, Polyuronsäuren, Arabinose, Ribose, Lävulose, Zellulose, Stärke, Pentosane.

Ringsystem Pyrrol

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: Bilirubin, Chlorophyll.

Ringsystem Indol

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: Indoxyl, Indigo.

Ringsystem Chinolin

Ausgangsstoffe für die Darstellung von Huminsäuren: 8—Oxychinolin.

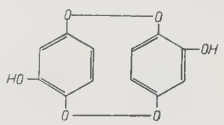
Diese kurze Übersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es ist möglich, daß auch andere Ringsysteme Huminsäuren bilden können, was noch weiter untersucht werden soll. Insbesondere kommen in Frage: Phenanthren, Perylen, Chrysen, Pyren, Benzpyren und die heterozyklischen Ringsysteme, Thiophen, Cumaron, Thiocumaron, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Pyrazol, Furazan, Triazole, Tetrazol, Pyran, Pyridin, Diazine, Triazine, Tetrazine Carbazol, Cumarin, Chromon, Flavon, Anthozianidine, Acridin und vielleicht auch Flavanthren und Indanthren sowie Tropolon.

Daß in der Natur keine einheitlichen Huminsäuren vorkommen, hat W. G. C. Forsyth(4) zeigen können. Forsyth adsorbiert Fulvosäuren verschiedener Böden an Adsorptionskohle und eluiert sie nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln, wobei er in seinen vier Fraktionen Zucker, Pentosen, phenolische Glukoside und Polyuronsäuren erhält. Da andererseits die Fulvosäuren Vorstufen der Huminsäuren sind, muß man zwingend schließen, daß auch die natürlichen Huminsäuren keine einheitlichen Stoffe darstellen.

Aus den nach diesen Gesichtspunkten geordneten Grundbausteinen geht ohne weiteres hervor, daß das Gerüst homo- oder heterozyklisch sein kann. Im Heteroring, welcher 5- und 6-gliedrig und auch mit anderen Ringen kondensiert sein kann, können eingebaut sein: Stickstoff, Sauerstoff und vielleicht auch Schwefel.

Die Frage der benzoiden oder chinoiden Struktur der Huminsäure ist heute noch nicht endgültig entschieden, weil die Untersuchungen keine sicheren Beantwortungen dieser Frage gestatten.

Nach W. Eller (17) sollen die Huminsäuren Dimere des Oxychinons sein. Er schlägt folgende Formel vor:

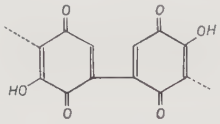


Diese Formel kann aber nicht befriedigen, denn

1. kommen Peroxyverbindungen als Hauptvalenzbindungen nicht vor,
2. sind die Huminsäuren nicht Dimere, sondern hochpolymere kolloide Substanzen, wogegen man bei dieser einfachen Verbindung kristalline Struktur erwarten muß.

F. Fischer und H. Schrader (7) versuchen aus der leichten Oxydierbarkeit des Lignins zu Huminsäure und den Spaltprodukten der Druckoxydation, die vorwiegend Mellithsäure und Benzolpentacarbonsäure ergibt, das Lignin als ausschließlichen Grundstoff der genuinen Huminsäure anzusehen. Aus der engen Verwandtschaft des Lignins zur Huminsäure schließen sie, daß die Huminsäure aus dem Lignin nur durch geringe Veränderungen gebildet worden ist und daher ebenso wie das Lignin ein benzoides Ringsystem hat.

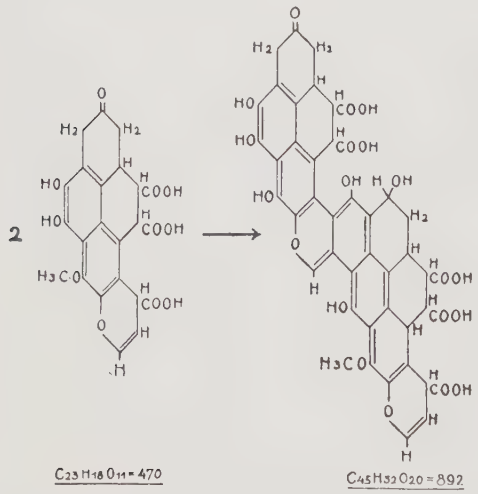
H. Erdtman (40) nimmt die Ellersche Hypothese wieder auf, wonach die Huminsäuren polymere Oxychinone sind. Sein Huminsäuremodell hat als Grundbaustein Oxychinon, welches mit zwei weiteren unmittelbar, d. h. also durch eine nucleare C—C-Bindung gebunden ist. Dadurch ist der Chinonring erhalten geblieben. Erdtman stützt sich bei dieser Formulierung auf die Säurepolymerisation von Chinon, Toluchinon und Naphthochinon, die Teryphenylderivate bilden.



Erdtman schließt aus diesem Modell, daß auch andere Huminsäuren wahrscheinlich auf diese Weise gebaut sind.

Gegen diese Formel spricht, daß Huminsäuren sich nicht wie echte Chinone verhalten, was nach dieser Formel zu erwarten wäre. Sehr unwahrscheinlich ist auch die nukleare Kupplung.

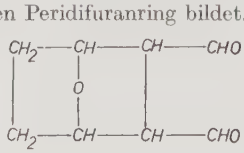
W. Fuchs (45) schlägt ein Kernsystem von mehreren kondensierten Ringen vor.



Obwohl ein solches Kernsystem vorkommen könnte, wird doch kaum ein Durcheinander phenolischer, o-chinoider und p-chinoider Ringe möglich sein. Dieses Bild hat wenig Wahrscheinlichkeit, den tatsächlichen Bau wiederzugeben.

Während die bisherigen Forscher keine Spaltung des C_6-Ringes annehmen, sondern lediglich eine Kupplung der Kernbausteine vorsehen, haben H. Schultze und W. Flaig (5) versucht, als Zwischenprodukt von Oxychinon zur Huminsäure noch weitere intermediäre Verbindungen zu vermuten, die durch Ringsprengung und Anlagerung entstehen können. Anregung zu dieser Vermutung gab die Tatsache, daß verschiedene Verbindungen bei alkalischer Oxydation ihr Ringsystem durch Aufspaltung ändern. So geht Pyrogallol in Purpurgallin, Purpurin in Phthalsäure und Anthragallol in 1-Oxy-2-Acetat-Naphthochinon über.

Schließlich sei noch ein Huminsäuremodell von I. Marcusson (39) erwähnt, welches durch Kondensation von zwei Molekülen Furfurol zustandekommt und den sogenannten Peridifuranring bildet.



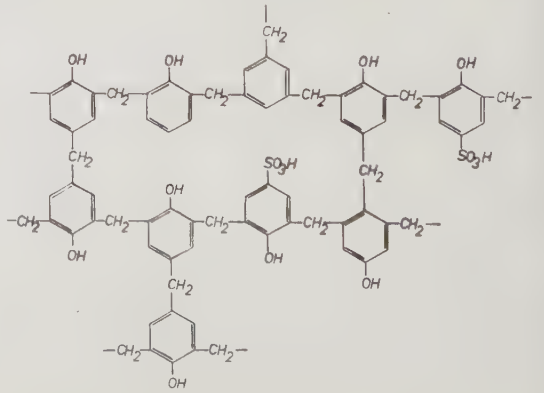
Durch die erhalten gebliebenen Aldehydgruppen soll das Modell weiter zur Kondensation befähigt sein, welche dann die Huminsäure ergibt. Eine solche Konstruktion würde aber die wesentlichen Eigenschaften der Huminsäuren nicht erklären. Diese Verbindung könnte, da sie keine OH-Gruppen besitzt, nicht hydrophil sein und keine Ionenaustauschfähigkeit zeigen, wie sie allen Huminsäuren zu eigen ist.

Die am meisten verbreitete Ansicht über die Struktur der Huminbausteine geht auf die chinoide Oxychinonhuminsäure zurück. Sie stützt sich in der Hauptsache auf die Synthese aus Oxychinon und die Reduktion mit Natriumamalgam im Stickstoffstrom nach Zetzsche und Reinhardt. Diese Reduktion verläuft über mehrere Farbstufen bis zu hellgelben Verbindungen, welche man als Leukoverbindungen der Huminsäure ansehen und mit den chinoiden Küpenfarbstoffen vergleichen könnte. Die Reduktion verläuft aber unter Bildung von Spaltprodukten, welche wahrscheinlich diese Farberscheinungen geben.

Andere Reaktionen, die für Chinone charakteristisch sind, wie die 1,6 Addition, die 1,4 Addition und die Thiele-Reaktion geben die Huminsäuren nicht. Man muß sich daher die Frage vorlegen, ob überhaupt die chinoide Struktur bei der Umwandlung des Oxychinons noch erhalten bleibt, oder ob sie nicht zu einem anderen Ringsystem abgebaut wird. Eine Antwort darauf ergibt sich aus der Polymerisation von Oxychinon. Zuvor soll einiges über die Bindungsverhältnisse gesagt werden. Konstitution und Grundbaustein finden dann eine gemeinsame Behandlung.

Die Frage der Bindung der Kerne untereinander ist dahin zu beantworten, daß sie durch eine Brücke verbunden sind. Hierfür spricht, daß die meisten in der Natur vorkommenden Hochpolymeren wie Zellulose, Hemizellulose, Lignin, Pektin, Gerbstoffe und andere verwandte Stoffe über Brückenatome verbunden sind. Diese Brücke kann ein Atom sein wie O, S oder N oder eine Atomgruppe wie CH_2.

Die Kondensate von Phenolen und Polyphenolen mit Formaldehyd, die den Huminsäuren sehr nahe stehen, haben CH_2-Brücken. Höher polymerisierte Phenole finden bekanntlich vielfach Anwendung als Ionenaustauscher. Häufig sind sie zur Erhöhung ihrer Austauschkapazität sulfoniert. Ihre Konstitution haben R. Kressmann und Kitchener (46) aufgeklärt. Im niedrig polymerisierten Zustand haben die Bausteine Kettenstruktur, wenn das Verhältnis der Bausteine zum Formaldehyd 1:1 ist. Bei CH_2O-Überschuß bilden sich immer schwerer lösliche Kondensationsprodukte mit dreidimensionaler Raumnetzstruktur.



Diese Verbindung nimmt in alkalischer Lösung weiter Sauerstoff auf, vermutlich unter Bildung weiterer OH-Gruppen und weiterer Vernetzung.

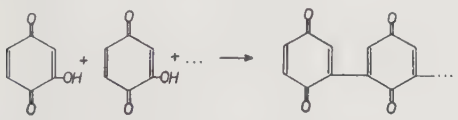
W. Laatsch (12) hat zeigen können, daß Huminsäuren aus p-Benzochinon ohne Oxydationsmittel entstehen, wobei das p-Benzochinon zur Hälfte in Huminsäuren und zur anderen Hälfte in Hydrochinon zerfällt. Hydrochinon kann aber nur durch Disproportionierung unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstehen.

Der bei diesem Vorgang freiwerdende Sauerstoff muß mit dem Chinon reagieren und führt auf diese Weise wieder zum Oxychinon, welches nunmehr ohne weitere Zufuhr von Sauerstoff Huminsäure bilden kann.

$$2\,n\,C_6H_4O_2 + n\,H_2O \rightarrow n\,C_6H_4(OH)_2$$
$$+ n\,C_6H_3O_2(OH) \rightarrow \underset{\text{Huminsäure}}{(C_6H_4O_3)\,n}$$

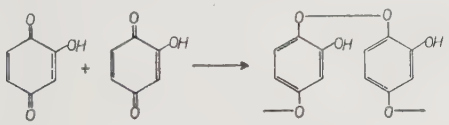
In erster Phase wird sich neben dem Hydrochinon ebensoviel Oxychinon bilden, welches selbst befähigt ist, Huminsäure zu bilden. Dies kann in zweierlei Art geschehen:

1. Die Chinonstruktur bleibt vollkommen erhalten, dann müßten die Kerne unmittelbar gebunden sein:



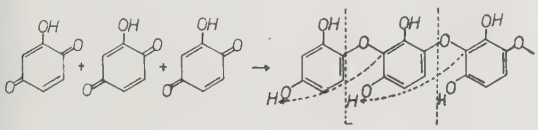
Diese Kondensation ist unwahrscheinlich, denn die Huminsäuren reagieren nicht wie echte Chinone. Außerdem — und das ist wesentlich — enthielte dieses Modell keine Hydroxylgruppen. Diese sind aber vorhanden.

2. Die Oxychinone polymerisieren unter Umwandlung der chinoiden in die benzoide Struktur.



Dies ergäbe eine Peroxydbindung mit Ringschluß. Die Brückenbindung ist aber im allgemeinen eine kovalente Hauptvalenzbindung, welche eine Peroxydbindung nicht bilden kann. Ätherperoxyde sind außerdem nicht nur unbeständig, sie können sogar heftige Explosionen hervorrufen.

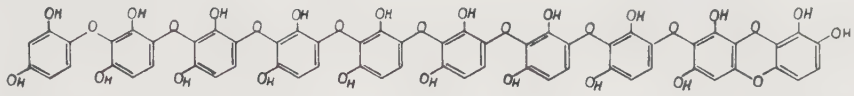
3. Mehr für sich spricht die folgende Art:



Die Reaktion verläuft so, daß ein aktives Wasserstoffatom sich an den Sauerstoff eines benachbarten Bausteines anlagert, wie es die Formel angibt. Dadurch entsteht eine Sauerstoffbindung, die eine Brücke zwischen den Bausteinen bildet. Gleichzeitig lagert sich das chinoide in ein benzoides System um. Der Endbaustein reagiert zweimal unter Bildung einer Doppelbrücke.

Diese Art der An- und Umlagerung bei Chinonen ist in der organischen Chemie bekannt. Für diese Sauerstoffbrückenbindung spricht, daß diese Bindung eine homöopolare Hauptvalenzbindung ist.

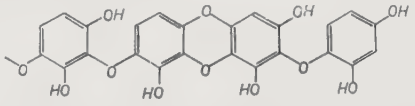
Huminsäuren lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure und in konzentrierter Salpetersäure auf. Sehr wahrscheinlich bilden sich dabei oxoniumähnliche Verbindungen. Huminsäure wird in konzentrierter Schwefelsäure zum Kation umgeladen. Wenn wir das Molekulargewicht zu etwa 1200 annehmen, dann würden 10 Oxychinone eine Kolloidmizelle Huminsäure bilden. Das ganze Makromolekül der Huminsäure, bestehend aus 10 Oxychinonen, würde wie folgt aussehen:



Die Anordnung der Kerne wird nicht genau linear, sondern auch durch Verzweigungen stattfinden, weil die Oxydation und Anlagerung an jeder Stelle angreifen kann. Dadurch ergibt sich eine räumliche Struktur.

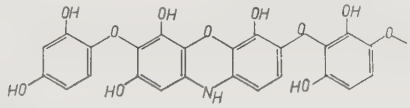
In diesem Modell reagiert der endständige Baustein ebenfalls und bildet zum vorhergehenden Baustein eine Doppelbrücke. Insgesamt ergibt sich $C_{60}H_{40}O_{30}$.

Die Formel von einem Grundbaustein $C_6H_4O_3$ kommt der bei den natürlichen Huminsäuren gefundenen Zusammensetzung sehr nahe. Diese Verbindung $C_{60}H_{40}O_{30}$ kann für sich beständig sein. Sie kann aber weiter durch Sauerstoff oxydiert werden, indem sich eine weitere Sauerstoffbindung bildet.



Diese Doppelbrücken verteilen sich statistisch auf das Molekül. Mit diesen statistischen Doppelbrücken würde sich auch die nicht konstante Zusammensetzung der Huminsäuren erklären, die mit den Bildungsbedingungen bei ein und demselben Ausgangsmaterial schwankt. Ist das Höchstmaß an Sauerstoff aufgenommen und wird darüber hinaus noch weiter Sauerstoff zugeführt, so tritt oxydative Ringspaltung auf.

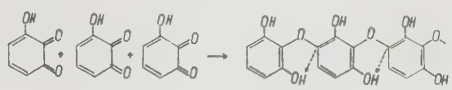
Ob sich aus zwei Mol Oxychinon genau ein Mol Huminsäure und ein Mol Hydrochinon bildet, soll noch geprüft werden. Es wird vermutet, daß sich etwas mehr Hydrochinon bildet. Mithin wäre mehr Sauerstoff für die Huminsäure verfügbar, welcher dann Doppelbrücken bilden würde. Bei Anwesenheit von Stickstoff in Form seiner Verbindungen kann dieser mit in das Molekül der Huminsäure eingebaut werden, indem er oxazinähnliche Verbindungen bildet. Der Stickstoff mäßigt den sauren Charakter und gestattet, mehr Sauerstoff in das Molekül aufzunehmen, ohne daß es aufgespalten wird.



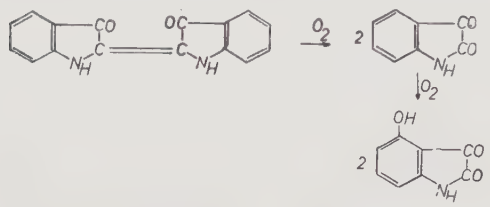
Das wiederum erklärt die größere Stabilität der stickstoffreichen Huminsäuren gegenüber Oxydation.

Der mizellare Grundbaustein dieser Formel hat gewisse Ähnlichkeit mit dem vom Anilinschwarz, darüber hinaus auch mit dem der Phenazin- und Phenoxazinfarbstoffe. Durch Aufnahme des Stickstoffes in die Brücke wird nun verständlich, warum der Stickstoff nicht völlig durch Magnesiumoxyd auszutreiben ist.

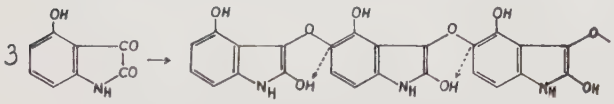
Gehen wir nicht vom p-Benzochinon aus, sondern vom o-Benzochinon, so gilt für die Bildung der Huminsäure der gleiche Reaktionsverlauf. Weitere Oxydation ergibt Sauerstoffdoppelbrücken wie beim p-Benzochinon.



Bei dieser Art der Huminsäurebildung ist es ohne Bedeutung, ob der Grundbaustein ein kondensierter Ring oder ein einfacher 6gliedriger oder ein 5gliedriger Ring ist. Dies soll am Beispiel des Indigo erläutert werden, welcher bei alkalischer Oxydation in Huminsäure übergeht. Indigo ist ein kondensiertes Ringsystem aus einem Benzolring und einem Pyrrolring. Der Pyrrolring ist 5gliedrig und heterozyklisch.



Als erstes Oxydationsprodukt tritt Isatin auf, also ein o-Chinon, welches zum Oxisatin oxydiert wird. Die Stellung der neu hinzukommenden Hydroxylgruppen ist nicht gesichert. Dieses Oxisatin bildet dann wie das Oxychinon Huminsäure, gemäß unserer Formulierung.



Diese Verbindung könnte dann weiter oxydiert werden. In Gegenwart von Stickstoffverbindungen würde sich eine zusätzliche NH-Brücke bilden, oder sie kann ohne Stickstoff oxydiert werden, dann würde sich eine zweite Sauerstoffbrücke bilden.

Zum Grundbaustein und der Verknüpfungsart ist folgendes auszuführen. Die Grundbausteine sind Polyoxyverbindungen vielfach benzolähnlicher Ringanordnung. Sie entstehen aus Oxychinonen oder Polyphenolen unter Umwandlung der chinoiden in die benzoide Struktur, was durch Wanderung eines Wasserstoffatoms vonstatten geht. Am wahrscheinlichsten erscheint die Doppelbrückenbildung. Bei Intaktbleiben der Bindung reagieren sie als Benzolderivate. Bei Bindungsaufhebung bilden sie dagegen Oxychinone und können als solche reagieren. Es ist anzunehmen, daß die Farbänderung bei der Reduktion nach Zetzsche und Reinhardt auf Bindungssprengung und Rückbildung von Oxychinon zurückzuführen ist. Die Grundbausteine können kondensierte und heterozyklische Ringsysteme sein. Sie sind über eine Brücke räumlich gebunden. Die Brücke kann sein — CH_2 —, — $CH_2 \cdot CH_2$ —, = CH —, — O—, — NH —, = N — oder — S —.

Die Brückenbindung ist eine homöopolare Hauptvalenzbindung; denn sie wird weder durch rein organische Lösungsmittel, wie CS_2, Benzol, Chloroform oder Pentan, noch durch Flüssigkeiten mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie H_2O, NH_3, SO_2, Ameisensäure, Thioglycolsäure oder Milchsäure, noch durch Einwirken von Ionen, wie H^+ oder OH^-, aufgehoben.

Huminsäuren haben je Kernbaustein eine oder mehrere phenolische OH-Guppen, welche man auf verschiedenen Wegen nachweisen kann, wie durch

a. Methylierung und Azetylierung
b. Kupplung mit Diazoniumsalzlösung zu Azofarbstoffen.
c. Saure Eigenschaften und Ionenaustausch
d. Hydrophilie.

Die Hydroxylgruppen sind am Kern gebunden und bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Huminsäuren. An jedem Kern können eine oder mehrere OH-Gruppen haften. Auf die Hydroxylgruppen sind folgende Eigenschaften der Huminsäuren zurückzuführen:

a. Gerbstoffcharakter, nachweisbar durch Fällung mit einer 1%igen Gelatinelösung.
b. Saure Eigenschaften, nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen, Elektrotitration und Elektrophorese. Huminsäuren spalten in wäßrigen Lösungen H-Ionen ab und sind befähigt, mit Kationen Salze zu bilden. Die Alkalihumatsalze sind wasserlöslich, alle anderen Salze sind unlöslich. Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge Na, K, Ca, Br, Ba, Al, Fe, Ce ab und folgt der Hofmeisterschen Reihe.
c. Kationenaustauschvermögen, welches in den Grenzen von 2 bis 5 mVal/g Huminsäure schwankt.

H^+-Ionen sind noch stärker wirksam und bilden mit allen Salzen die Huminsäure zurück. Der p_H-Wert der Huminsäuren schwankt zwischen 3,5 bis 4,2 und ist ganz ähnlich dem p_H-Wert einer Graphitsäure. Säuert man Alkalihumat bis auf einen p_H-Wert unterhalb 3,5 an, so fällt die Huminsäure aus. Dieser Flockungsvorgang ist ein exothermer und zeitlicher. Er ist reversibel. Die Anzahl der phenolischen OH-Gruppen wird nach Literaturangaben durch potentiometrische Titration, Leitfähigkeitstitration, Methylierung oder Acetylierung oder durch Kationenaustausch bestimmt. Auf je einen Baustein kann eine oder können mehrere OH-Gruppen statistisch verteilt sein. Es wurde gefunden, daß man die potentiometrische Titration nicht verwenden kann.

Die natürlich vorkommenden Huminsäuren haben einen wechselnden Gehalt an CH_3O-Gruppen. Diese ebenfalls am Kern befindlichen Gruppen stammen vom Lignin her und üben auf die Eigenschaften der Huminsäuren einen geringen Einfluß aus. Die CH_3O-Gruppe ist eine fakultative Gruppe.

Der Stickstoff kann

1. als Kernstickstoff im heterozyklischen Grundbaustein,
2. als Brücken- und Doppelbrückenstickstoff oder
3. als NH_2-Stickstoff auftreten.

Seine Bedeutung liegt in allererster Linie darin, daß die stickstoffhaltige Mizelle der Huminsäure gegenüber einer nicht stickstoffhaltigen stabiler ist und nicht so stark der Zerstörung durch Oxydation und andere Umwandlungen durch äußere Einflüsse unterliegt. Dem Gehalt an Stickstoff ist zuzuschreiben, daß man neben stickstoffhaltigen und stickstofffreien Huminsäuren auch stickstoffhaltige Huminbasen erwarten kann. Huminbasen sind durch Einführung von weiteren OH-Gruppen zu Huminsäuren oxydierbar. Der saure Charakter der Huminsäuren ist den OH-Gruppen zuzuschreiben. Phenolische Hydroxylgruppen spalten in wässeriger Lösung H-Ionen ab, wie von ein- und mehrwertigen Phenolen bekannt ist. Diese OH-Gruppen verleihen den Huminsäuren den sauren Charakter. Hier findet man wieder die Ähnlichkeit mit der Graphitsäure. Einige Forscher haben angenommen, daß die sauren Eigenschaften der Huminsäuren —COOH-Gruppen zuzuschreiben sind. Dies steht in Widerspruch zu der Synthese der Huminsäuren aus Oxychinon durch Hydrolyse, bei welcher unter keinen Umständen Carboxyl entstehen kann. —COOH-Gruppen können wohl in den natürlichen Huminsäuren vorkommen, sie müssen es aber nicht unbedingt. Ihr Einfluß auf Huminsäuren wird, außer daß sie keinen Gerbstoffcharakter verleihen, ähnlich dem der OH-Gruppen sein. Die COOH-Gruppen werden die saure Wirkung der OH-Gruppen verstärken und sind also zu den möglichen (fakultativen), nicht zu den obligaten Gruppen zu zählen. Ihr Einfluß wird ebenso untergeordnet sein wie bei der Graphitsäure.

Native Huminsäuren verschiedener Herkunft zeigen bei der Analyse manchmal einen geringen Gehalt an Schwefel oder Phosphor. Diese beiden Elemente können als reaktive Gruppen SO_3H- oder PO_3H_2-Gruppen am Kern gebunden sein, analog den COOH-Gruppen. Der Schwefel kann aber auch eine Brücke bilden, ähnlich wie bei den Thiazinfarbstoffen, was noch näher untersucht wird.

Als wahrscheinliche Bildung von Huminsäure aus Oxychinonen aller möglichen benzolähnlichen Ringsysteme ist demnach eine Wanderung eines aktiven Wasserstoffatoms unter gleichzeitiger Umlagerung an ein benachbartes Molekül des Oxychinons anzunehmen. Sauerstoff oder auch Stickstoff kann mit aufgenommen und fixiert werden. Die Aufnahme geschieht unter Bildung phenoxazinähnlicher Brücken.

Alkalisalze der Huminsäure zeigen eine tiefbraune Farbe. Diese Farberscheinung kann durch Vorliegen polymerer Hydrochinone erklärt werden (Fieser und Fieser). Chinonmoleküle werden nicht mehr enthalten sein.

Das Ringsystem der Huminsäure kann bei der Oxydation durch Ringsprengung vorübergehend chinoiden Charakter annehmen. Damit erklärt sich die Bildung von Fumarsäure bei der Oxydation mit ClO_2 nach Schmidt und Atterer (47) und das chinoide Verhalten bei der Reduktion mit Na-Amalgam nach Zetzsche und Reinhardt.

Zusammenfassung

1. Huminsäuren sind keine chemisch einheitlichen Stoffe. Es sind vielmehr Kolloide. Demnach lassen sie sich darstellen

a) durch Aufbau aus molekular dispersen Stoffen,
b) durch permutoide Umsetzung aus gleichfalls kolloiden Stoffen,
c) durch Abbau kompaktdisperser Stoffe.

2. Huminsäuren sind polymere Oxy- und Polyoxyverbindungen benzolähnlicher Ringsysteme, welche miteinander durch Brücken verbunden sind. Hieraus ergibt sich eine einheitliche kolloidchemische Definition für alle Huminsubstanzen.

3. Das Makromolekül der Huminsäure besteht aus etwa 10 Mikrobausteinen molekularer Dimension. Diese Bausteine wiederum sind aufgebaut aus

a) Kern,
b) Brücke,
c) reaktiver Gruppe.

Die Bausteine oder mizellaren Baugruppen können gleich oder verschiedenartig sein. Das erklärt die beobachtete große chemische Mannigfaltigkeit:

a) Die Kerne können sein homo- oder heterozyklische Ringe, 4-, 5- oder 6-atomig und mit einem oder mehreren Ringen. Auf Grund von Synthesen können als Kern vorkommen die Ringe vom Benzol, Naphthalin, Anthrazen, Pyrrol, Furan und Indol, dazu vermutlich weitere. Die Kerne liegen als benzoide Systeme vor. Bei Umsetzungen — insbesondere bei oxydativer oder reduktiver Spaltung — können sie vorübergehend chinoide Form annehmen.
b) Über eine Brücke sind die Kerne miteinander verknüpft. Die Brücke kann einfach oder doppelt sein. Die Zahl der einfachen oder doppelten Brücken verteilt sich statistisch und ergibt die gebrochenen Zahlen der Elementaranalyse. Als Brücken kommen vor: —O—, NH—, =N—, $-CH_2-$ und —S—.
c) Am Kern befinden sich eine oder mehrere reaktive Gruppen, vor allem Hydroxyl. Die OH-Gruppe ist obligat. Daneben können als fakultative Gruppen vorkommen COOH, OCH_3, NH_2, SO_3H und andere.

4. Alle humiden Stoffe verschiedener Darstellung und verschiedener Zusammensetzung, aber von ähnlichem kolloiden Verhalten kommen in allen Polymerisationsstufen und mit allen Mizellgrößen vor von fast molekulardispers und über kolloid bis grobdispers.

5. Das Übergehen der Fulvo- und Hymatomelansäuren in Huminsäuren und die weitere Umwandlung dieser in die Humine geschieht durch Vernetzung unter Abspaltung von Wasser oder Wasser und Ammoniak. Der Kohlenstoffgehalt nimmt demgemäß von der Fulvosäure über die Hymatomelansäure zur Huminsäure bis zum Humin stetig zu. Dieser Vorgang der Humifizierung führt über die genannten Stufen bis zum sogenannten amorphen Kohlenstoff. Graphit kann auf diese Weise nicht erhalten werden.

6. Huminsäuren als Kolloidanionen verhalten sich bei der Elektrophorese sehr ähnlich, sie lassen sich durch Papierelektrophorese trennen und zeigten bisher keine Eigenschaften von Amphi-Ionen.

7. Potentiometrische Titration läßt keine Äquivalenzpunkte erkennen, wenn man exakt vorgeht und Quellung und Peptisation zeitlich abwartet. Die Titrationskurven, von Phenol als Eichsubstanz ausgehend, ähneln den Kurven einer Adsorptionsisotherme.

8. Huminsäuren lassen sich auch unter biologischen Bedingungen darstellen. Bei normaler Temperatur von 20° aus verschiedenen Phenolen in wäßrigen Lösungen mit Fermenten wie Katalase und Oxydase wurden Huminsäuren dargestellt und untersucht.

9. Alle Huminsäuren sind braungefärbte hydrophile Kolloide, sie lösen sich in Alkali, sind daraus mit Säuren fällbar und geben die Brom- und Salpetersäurereaktion.

10. Alkalische Oxydation der Graphitsäure führt zu Huminsäure. An Röntgendiagrammen läßt sich die Art des Abbaus erkennen.

11. Stickstoffhaltige Huminsäuren lassen sich ebenfalls synthetisieren. Der Stickstoff kann auf verschiedene Weise gebunden sein:

a) im Kern eines heterozyklischen Ringes wie Pyrrol,
b) zwischen den Kernen als NH oder N in einer einfachen Brücke oder in einer Doppelbrücke wie im Phenoxazinring und schließlich
c) in einer reaktiven Gruppe NH_2.

Im Kern befindlicher Stickstoff ist weniger leicht angreifbar als in einer Brücke oder gar in der reaktiven Gruppe und demgemäß durch verschieden stark alkalische Behandlung nacheinander in Stufen abzuspalten.

Dem entspricht eine größere oder geringere Beständigkeit stickstoffhaltiger Huminsäuren. In einer Huminsäure aus Anilinschwarz finden wir als Kern den Benzolring, als Brücke NH, N, daneben O. Reaktive Gruppe ist OH.

12. Es wurden Huminbasen dargestellt, das sind Huminsubstanzen mit basischen Eigenschaften, welche sich umgekehrt in Säuren lösen und mit Alkalien ausflocken. Eine Huminbase kann etwa bestehen aus einem C_6-Kern, einer —O— oder NH-Brücke und einer reaktiven NH_2-Gruppe.

13. Huminbasen gehen bei milder Oxydation in Huminsäuren über.

14. Aminosäuren ohne aromatischen Kern geben für sich keine Huminsäuren, sondern nur gemeinsam mit Zuckern.

15. Polymere Kohlehydrate und Polyuronsäuren sind bei ähnlichen mizellarem Bau mangels eines Benzolrings keine Huminsäuren, gehen aber leicht durch Wasserabspaltung in Huminsäuren über.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds zur Förderung der Chemie und dem Kurator der Universität Kiel, Herrn Reg. Direktor Dr. Fehling, danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeit.

Literatur

1) S. Waksman, Humus (London 1939).
2) Achard, F., Crells chem. Annalen **1786**, 2, 391.
3) Russel, E., Soil Conditions and Plant Growth (London 1950).
4) Scheele, W., Kolloid-Z. **72**, 301 (1935); Kolloid-Z. **73**, 84 (1935); Kolloid-Z. **77**, 312 (1936).
5) Schutze, H. und W. Flaig, A **575**, 231 (1952).
6) Hudig, H. und van Reesema, Landbourk. Tijdschr. **52**, 529 (1940).
7) Fischer, F. und K. Schrader, Abh. Kohle **6**, 1 (1923).
8) Souci, W. S., Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938).
9) Bremner, I. M. und H. Lees, Journ. Agr. Science **39**, 274, (1949).
10) Scheffer F. und E. Welte, Die Naturwissenschaften **1950**.
11) Zetzsche F. und H. Reinhardt, Brennst. Chem. **18**, 393 (1937).
12) Laatsch, W., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden (Dresden und Leipzig 1944); Untersuchungen über die Bildung und Anreicherung von Humusstoffen, Beiträge zur Agrarwissenschaft **3**.
13) Springer, U., Bodenkunde u. Pflanzenern. **6**, 312 (1938).
14) Ssyskoff, K. J., Kolloid-Z. **76**, 153 (1936).
15) Odén, S., Die Huminsäuren (Dresden und Leipzig 1922).
16) Schlichting, E., Dissertation (Kiel 1951).
17) Eller, W., B. **53**, 1469 (1920); A. **413**, 133 (1923); A. **442**, 160 (1925).
18) Enders, C., M. Tschapek und R. Glawe, Kolloid-Z. **110**, 240 (1948).
19) Willstätter und Dorogi, B. **42**, 2157 (1909).
20) Wohryzek, O., Die aktiven Entfärbungskohlen (Stuttgart 1937).
21) Honig, S., Kolloid-Beih. **22**, 353 (1926).
22) Boudouard, R., Revue de Metallurgie **1909**.
23) Ostwald, W. und Steiner, Kolloid-Beih. **11**, Heft 3—6 (1922).
24) Gibson, J., M. Holohan und H. Riley, Journ. Chem. Soc. **1946**, 456.
25) Franklin, E. R., Acta crist. **3**, 107 (1950).
26) Grassmann, W. und K. Hannig, Angew. Chem. **62**, 170 (1950).
27) Durrum, E. L., Journ. Am. Chem. Soc. **73**, 4875 (1951).
28) Freudenberg, K., Angew. Chem. **52**, 362 (1939).
29) Thiele, H., Z. anorg. u. allg. Chemie **190**, 145 (1930); Kolloid-Z. **56**, 130 (1931); Nature **138**, 688 (1936); Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).
30) Hofmann, U., Erg. exakt. Naturw. **18**, 2971 (1939).
31) Siedletzky, J. und B. Brunowsky, Kolloid-Z. **73**, 90 (1935).
32) Saeki, H., Taihoku Imp. Univ. **25**, 186 (1939).
33) Hamdi, H. und E. Brandenberger, Kolloid-Beih. **54**, 557 (1943).
34) Dojarenko, A., Landw. Vers. Stat. **56**, 311 (1902).
35) Wittich, W., Z. ges. Forstwesen **4**, (1944).
36) Küster, E., Z. Bakt. **158**, 350 (1952).
37) Ehrenberg, P., Chem. Ztg. **35**, 1157 (1909).
38) v. Albert und Malkomesi, Journ. prakt. Chem. **70**, 509 (1900).
39) Schwalbe, A., Die Chemie der Cellulose (Berlin 1911).
40) Erdtman, H., A. **513**, 240 (1934).
41) Jonas, K. G., Brennst. Chem. **3**, 52 (1922).
42) Marcusson, J., B. **54**, 545 (1921).
43) Strache, H. und R. Lant, Kohlenchemie (Leipzig 1924).
44) Forsyth, W. G. C., Biochem. Journ. **41**, 176 (1947).
45) Fuchs, W., Die Chemie des Lignins (Berlin 1926); Die Chemie der Kohle (Berlin 1931).
46) Kressman R. und Kitchener, Journ. Chem. Soc. **2**, 1190 (1949).
47) Schmidt, C., B. **60**, 1671 (1927).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit Natriumhydroxyd

Von Joh. F. Ehlers

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1953)

In einem Aufsatz über die Zerreißfestigkeit von Metall-Verleimungen mit Natrium-Phenol-Resol hatten wir zur Deutung der Versuchsergebnisse komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit Natriumhydroxyd zu Hilfe nehmen müssen; die bekannten Forschungsergebnisse reichten zur Deutung nicht aus. Aber auch andere, teilweise schon seit langem bekannte Beobachtungen der Phenolharztechnik sind ohne dies nicht zu erklären. So ist, um ein Beispiel zu nennen, bereits die Beobachtung Baekelands (2), daß ein mittlerer Gehalt an Natriumhydroxyd optimale Harzbildung und Harzhärtung ergibt, auch nach der umfassenden Darstellung der Forschungsergebnisse, die Hultzsch (3) gegeben hat, nicht zu verstehen. Saure Harzansätze ergeben die Novolake, die nicht ohne weiteres härtbar sind; Harze mit Natriumhydroxyd, Resole, härten zum Resit; bei sehr hohem Gehalt an Natriumhydroxyd aber entstehen Pseudonovolake, Harze, die zwar Resole sind, aber wie Novolake nicht ohne weiteres zum Resit härten.

Physikalisch-chemische Messungen

Die Annahme komplexer Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit Natrium als Zentralatom ergab sich aus physikalisch-chemischen Messungen, die wir gleichzeitig mit unserer Untersuchung der Verleimung begonnen hatten. Wir wollen ganz kurz darüber berichten, da wir annehmen, daß sie nicht zuletzt wegen der daraus sich ergebenden Folgerungen interessant sind.

In Gemischen, Harzansätzen und Harzen aus Phenol und Paraformaldehyd mit verschiedenem Zusatz an Natriumhydroxyd wurde vor allem die Konzentration der Wasserstoff-Ionen (p_H) bestimmt. Dann wurden Spannungen an Elementen gemessen, deren eine Elektrode Gußeisen, das in die Gemische oder Harze tauchte, deren andere eine Kalomelelektrode war. Weiter wurde die Extinktion in Lösungen, Gemischen und Harzen, auch in gehärteten Harzen gemessen und mit Messungen der Viskosität und der Wasserstoffionen-Konzentration verglichen. Gemessen wurde in Abhängigkeit vom Alter der Gemische und Harze, von der Kondensation und der Härtungsdauer. So konnte vom Phenol bis zum gehärteten Harz die Entstehung verfolgt und schließlich die Festigkeit von Verleimungen mit dem Harzbau gedeutet werden.

Konzentration der Wasserstoff-Ionen (p_H)

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen wurde mit der Glaselektrode und einem Röhrenvoltmeter, dem Ultra-Ionographen von Lautenschläger, gemessen. Zu Phenol, zu Gemischen von Phenol und Paraformaldehyd im Molverhältnis 1:1 (96:30 g) und zu Harzen, die aus Schmelzen von Phenol und Paraformaldehyd mit 1 % Natriumhydroxyd (auf Phenol berechnet) hergestellt und verschieden lange kondensiert waren, wurden wiederholt gleiche Mengen 50 %iger Lösung von Natriumhydroxyd in Wasser zugesetzt, so daß der Gehalt stufenweise stieg. Nach jeder Zugabe von Natriumhydroxyd wurde die Spannung in einem Element: Glaselektrode — (Phenol, Gemisch oder Harz) — ges. Kalomelelektrode gemessen und die Konzentration der Wasserstoff-Ionen als p_H bestimmt.

Die Messungen mit dünnwandigen Glaselektroden in zähen Harzen sind nicht immer leicht auszuführen, der Zusatz kleiner Mengen hochkonzentrierter Lauge erfordert sehr große Sorgfalt, und bei dem teilweise sehr hohen Alkaligehalt in zähen Harzen mußten die Elektroden immer wieder gut gereinigt und mit Pufferlösungen geeicht werden. Die Reproduzierbarkeit der Potentiale war gut. Daß die Umrechnung in Exponenten der Wasserstoffionenkonzentration, das p_H, bei den hohen Alkalikonzentrationen nicht immer ganz sicher ist, ist wenig bedenklich, da nicht die Absolutwerte, sondern die Änderungen als Kriterien herangezogen werden.

In den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Beide geben die Konzentration der Wasserstoffionen in Abhängigkeit vom Zusatz 50 %iger Natron-

lauge wieder, Abb. 1 für Phenol und für Gemische von Phenol und Paraformaldehyd mit dem Molverhältnis 1:1 in Abhängigkeit vom Alter der Gemische bis zu 7 Tagen, Abb. 2 für Phenol, für das frische Gemisch und für Harze, die verschieden lange kondensiert waren. Bei allen Harzen ist die gleiche Menge des Gemisches mit 1 % Natriumhydroxyd (für Phenol berechnet) auf 150° erwärmt und dann entweder sofort oder nach 5 oder 10 Minuten schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt worden. Bei den Harzen ist außerdem das Alter verschieden.

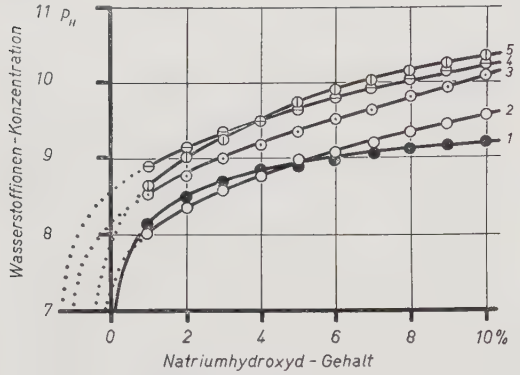


Abb. 1. Konzentration der Wasserstoff-Ionen (p_H) in Gemischen von Phenol und Paraformaldehyd (1:1) mit 1% NaOH in Abhängigkeit vom Alter und dem Zusatz 50%iger NaOH.

1. Phenol 2. Gemisch 0 Tage
3. 1 Tag
4. 2 Tage
5. 7 Tage alt.

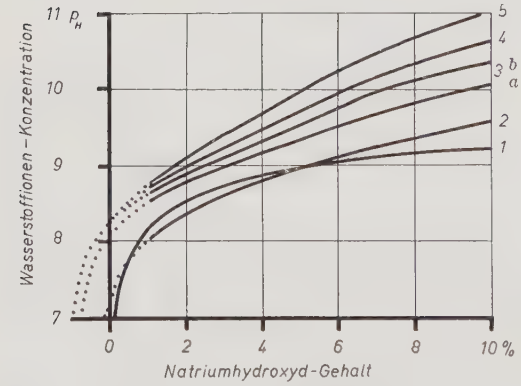


Abb. 2. Konzentration der Wasserstoff-Ionen (p_H) in Harzen aus Phenol und Paraformaldehyd (1:1) mit 1% NaOH in Abhängigkeit von der Kondensation und dem Zusatz 50%iger NaOH.

1. Phenol
2. Gemisch frisch
3. Harz 0 Min 150° a. Frisch b. nach 2 Tagen
4. 5 1 und 3 Tage alt
5. 10 1 Tag alt

Die Abbildungen zeigen Bilder schwacher Basen, die mit einer starken Base versetzt werden; sie zeigen nicht, wie erwartet wurde, Bilder schwacher Säuren, die mit einer starken Base neutralisiert werden. Es scheint weiter der Gehalt dieser mit dem Zusatz von Natriumhydroxyd entstandenen, zunächst unbekannten Harzbase mit dem Alter des Gemisches zu steigen, denn die Kurven 2 bis 4 in Abb. 1 erscheinen mit steigendem Alter des Gemisches nach kleineren Zusätzen von Natriumhydroxyd verschoben. Die Neutralisation der ursprünglichen Säure, der Durchgang der Kurve durch das p_H-Niveau 7, scheint in das (von 1% Natriumhydroxydgehalt her extrapolierte) Säuregebiet zu wandern, ist aber bei Kurve 5 für das älteste gemessene Gemisch wieder zurückversetzt, was mit der Neubildung von Säure, wahrscheinlich Ameisensäure, zu erklären ist.

Auch bei der Kondensation scheint der Gehalt an Harzbase zu steigen, denn auch hier erscheinen die Kurven mit der längeren Kondensation nach links verschoben. Die titrierte Harzbase scheint dann mit der weitergehenden Kondensation stärker zu werden, denn neben der Verschiebung der Kurven 2 bis 5 in Abb. 2 zum Säuregebiet hin werden sie mit weitergehender Kondensation steiler.

Phenol zeigt ebenfalls das Bild einer schwachen Base, die mit einer starken versetzt wird. Bei ganz geringem Gehalt an Natriumhydroxyd ist aber noch ein Rest der Säure festzustellen; die Neutralisation, der Durchgang durch das p_H-Niveau 7, liegt auf der Seite des Natriumhydroxydzusatzes. Die Kurve steigt mit steigendem Zusatz von Natriumhydroxyd anders an als die der Gemische und Harze — Kurve 1 gegen Kurven 2 bis 5 in den Abb. 1 und 2 — das deutet auf andere Basen. Die Phenolkurve ist, ausgehend von steilerem Anstieg bei geringem bis zu flachem Verlauf bei hohem Zusatz von Natriumhydroxyd, stärker gekrümmt als die der Gemische und Harze.

Spannungsmessungen mit der Eisenelektrode

Für die Spannungsmessungen an Elementen: Eisen — (Gemisch oder Harz mit Zusätzen von Natriumhydroxyd) — gesättigte Kalomelelektrode wurden kleine Zylinder aus Gußeisen, die auf der Mantelfläche zum Schutz gegen Oxydation an der Grenzfläche Harz/Luft beim Eintauchen in das Harz mit einem Lack überzogen waren, in das Gemisch oder Harz zur halben Höhe

eingetaucht. Es stellte sich dann, wenn die Grundfläche frisch und gut abgeschmirgelt war, innerhalb einiger Minuten ein sehr gut reproduzierbares, konstantes Potential ein.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 wiedergegeben. Durch die Punkte sind die gemessenen Spannungen an den Elementen angegeben, die erhalten werden, wenn die Grundfläche der Eisenzylinder in Gemische verschiedenen Alters und Harze verschiedener Kondensationsdauer mit steigendem Zusatz von Natriumhydroxyd getaucht wird. Die Punkte ordnen sich auf zwei deutlich unterschiedene Niveaus. Alle Harze liegen auf dem oberen Niveau, die frischen Gemische auf dem unteren. Beim Altern der Gemische springen die Kurven für verschieden alte Gemische vom unteren auf das obere Niveau über, und zwar mit längerer Alterung bei geringerem Zusatz an Natriumhydroxyd. Die Sprünge sind in Abb. 3 durch Senkrechte angegeben. Die angeschriebenen Zahlen geben das Alter der Gemische in Tagen an. Wir können annehmen, daß sich in den frischen Gemischen die Eisenflächen mit Phenolbasen belegen. Diese Belegung wird dann nach der Alterung oder der Kondensation durch Harzbasen ersetzt.

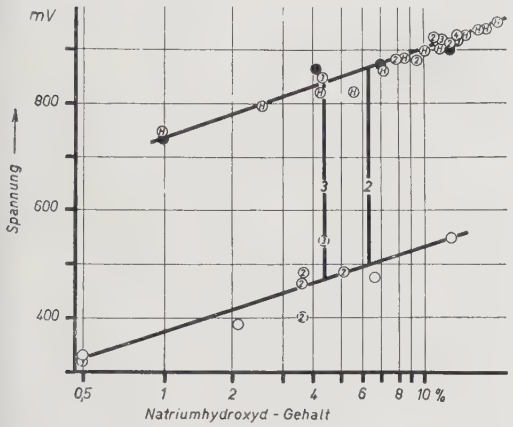


Abb. 3. Spannung der Elemente Eisen/Gemisch oder Harz/ges. Kalomelelektrode (Phenol: Formaldehyd 1:1).
○ Gemisch frisch
2 3 4 2, 3 oder 4 Tage alt
H Harz 5 Min 150 bis 100°
● Harz 30 Min 150 bis 100°

Innerhalb der Niveaus ist ein stufenförmiger Anstieg der Kurven wahrscheinlich und deutet auf Änderungen der Belegung, die aber ohne Spekulation noch nicht zu identifizieren sind. Es sind deshalb nur die Niveaus durch Gerade angegeben.

Extinktionsmessungen

Um von den Gemischen und Harzansätzen zu gehärteten Harzen übergehen zu können, mußte ein anderes Kennzeichen gefunden werden, das die Änderungen zu verfolgen gestattet. Uns bot sich als bequeme Methode die Messung der Extinktion mit dem Pulfrich-Photometer. Bei diesen Messungen waren die Absolutwerte für die Extinktion nicht erforderlich, sondern es genügten die Änderungen mit dem Natriumhydroxydgehalt und der Härtungsdauer. Wir haben eine Eichung angewandt. Es wurden jeweils in einer Lösung die Wasserstoffionenkonzentration, die Kugelsinkzeit im Höppler-Viskosimeter und die Extinktion gemessen. Abb. 4 zeigt Messungen in einer abgekühlten Schmelze von Phenol und Paraformaldehyd

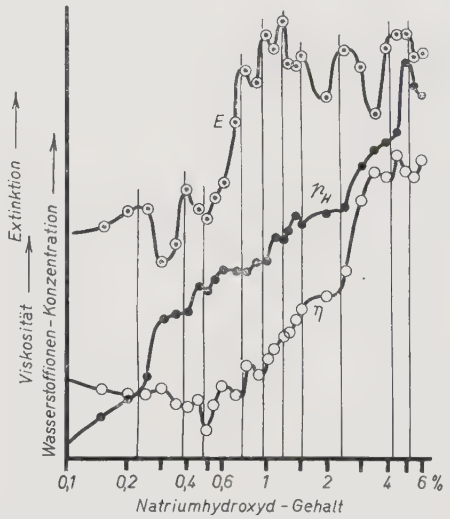


Abb. 4 Extinktionskoeffizient E, Wasserstoffionen-Konzentration p_H und Kugelsinkzeit im Höppler-Viskosimeter η in ankondensiertem Gemisch aus Phenol und Paraformaldehyd (1:1) bei steigendem NaOH-Zusatz.

mit wenig Eisenchlorid, der steigend bis 0,6 % Gehalt Natriumhydroxyd als 5%ige Lösung und weiter als 50%ige Lösung zugesetzt wurde. Es zeigt sich, daß auch bei etwas höherem Wassergehalt Basen, aber nicht Säuren für den Anstieg des p_H mit steigendem Natriumhydroxydzusatz bestimmend sind. Auch hier sind viele Umwandlungen wirksam, die teilweise jedenfalls dem Gehalt an Eisenchlorid zuzuschreiben, die aber nicht im einzelnen zuzuordnen sind. Wichtig ist, daß den Stufen in der p_H-Kurve Minima der Viskosität und Maxima der Extinktion entsprechen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Härtung

der Harze mittels der Extinktionsmessung weiter zu verfolgen.

Wie Abb. 5 zeigt, fanden wir bei einem Harz, das wir auch für die Verleimung verwendeten, im Bereich von 0,5 bis 7,5 % Natriumhydroxydgehalt zwei Minima bei 2 und bei 5,3 %, die ein Maximum bei 3,8 % einschließen. Ein zweites Maximum liegt bei 7 %. Nach 3 Stunden Härtung bei 110° wird das mittlere Maximum nicht viel verschoben bei 4 % wiedergefunden. Die einschließenden Minima sind nach 1,5 und 6,5 % auseinandergerückt. Das zweite Maximum liegt jetzt außerhalb 7,5 %.

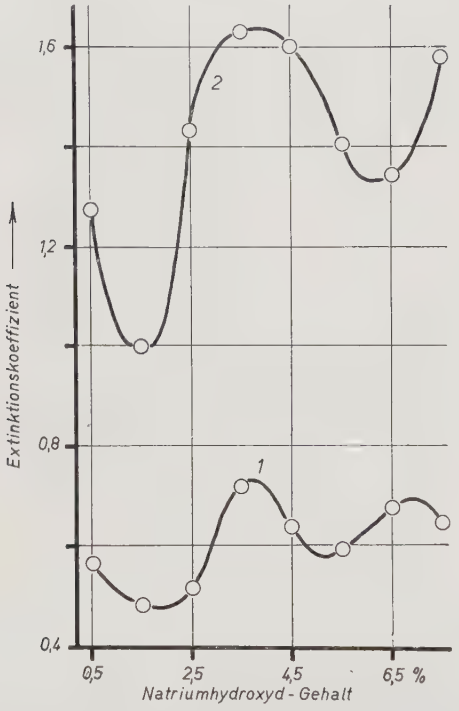


Abb. 5. Die Extinktionskoeffizienten in Gemischen aus Phenol und Paraformaldehyd (1:1) bei steigendem Gehalt an NaOH; 1 frisches Gemisch, 2 nach 3 Stdn. Härtung bei 110°

Tragen wir, wie das in Abb. 6 geschehen ist, diese Maxima und Minima in das Bild der Linien gleicher Zerreißfestigkeit (1) ein, so finden wir den gleichen Verlauf wie bei der Zerreißfestigkeit. Es entsprechen den Minima der Zerreißfestigkeit Maxima der Extinktion und umgekehrt den Maxima der Zerreißfestigkeit Minima der Extinktion.

Formulierung der Basen

Daß wir mit den physikalisch-chemischen Messungen, die uns die Bildung von Basen

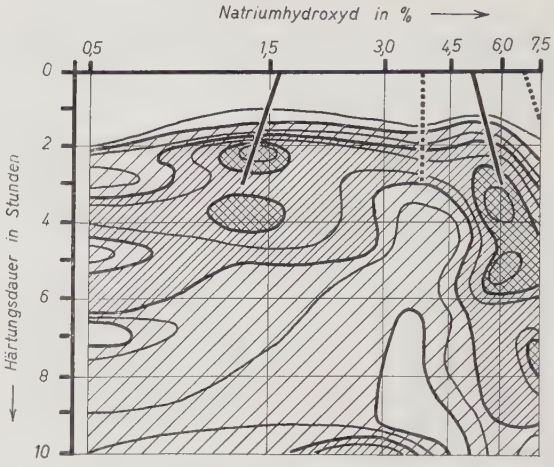


Abb. 6. Linien gleicher Zerreißfestigkeit der Verleimung von Gußeisen mit Natrium-Phenol-Resol in Abhängigkeit von NaOH-Gehalt und Härtungsdauer.

Linien im Abstand von 50 kg/cm² von hell nach dunkel steigend. Schraffierung je 100 kg/cm² gleich.

..... Maxima
——— Minima } der Extinktion.

anzeigen, der Harzbildung und -härtung bis zu den Messungen der Zerreißfestigkeit von Verleimungen folgen können, zeigt, daß wir in der Bildung der Basen augenscheinlich ein wesentliches Moment der Harzbildung und -härtung gefunden haben. Und wir müssen eine Formulierung der Basen versuchen.

Man vermutet allgemein, daß Moleküle, die ein Proton so gelockert haben wie das der phenolischen Hydroxylgruppe, dieses in wäßriger Lösung abgeben und als Säuren mit Kationen Salze bilden können. So wird allgemein die Bildung von Phenolaten unbeschränkt angenommen. Das kann aber kaum bei Molekülen erwartet werden, die wie o-Oxybenzylalkohol nach Hückel (4) dieses Proton zwischen zwei Hydroxylsauerstoffatomen zu einer Protonbindung fest aufgenommen haben. Es muß vielmehr damit gerechnet werden, daß o-Oxybenzylalkohol nicht als Anion zu einem Salz reagiert, sondern als Ligand in eine komplexe Verbindung eingeordnet wird.

Da nun seit den Arbeiten von Lederer (5) und von Manasse (6) feststeht, daß als erste Verbindung aus Phenol (I) und Formaldehyd (II) die Phenolalkohole p-Oxybenzylalkohol (III) und mit Natriumhydroxyd vorwiegend o-Oxybenzylalkohol (IV) entstehen (Abb. 7), so liegt es nahe, den o-Oxybenzylalkohol der Formulierung der erschlossenen Basen zugrunde zu legen, und es drängt sich die Formulierung eines kom-

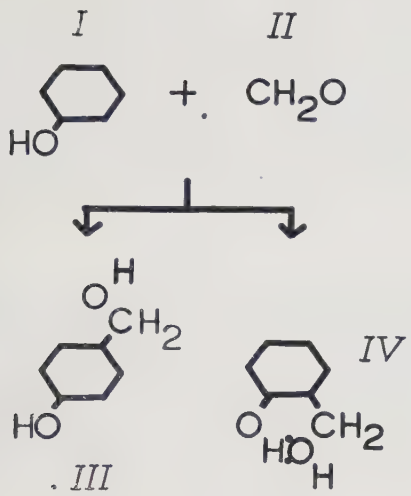
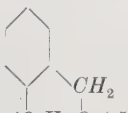


Abb. 7. I Phenol, II Formaldehyd, III p-Oxybenzylalkohol, IV o-Oxybenzylalkohol

plexen Kations mit einem Metall als Zentralatom geradezu auf:

$$Na + 6\,C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2OH \rightleftharpoons \left[Na\left(\begin{matrix}HOCH_2\\HO\end{matrix}\right]\!\!>\!C_6H_4\right)_6$$

In anderer Schreibweise kommt der Base die Formel zu:



Die Koordinationszahl haben wir mit 6 aus den physikalisch-chemischen und den Verleimungsuntersuchungen abgeschätzt. Da wir sahen, daß die Basenbildung ein wesentliches Moment der Resole ist, können wir folgern, daß dann, wenn alles Phenol oder aller Formaldehyd für die Bildung komplexer Kationen des o-Oxybenzylalkohols verbraucht ist, die Harzbildung aufhört und abgeschlossen ist. Das würde mit der Koordinationszahl 6 bei etwa 7 % Natriumhydroxyd-Gehalt zu erwarten sein, und tatsächlich tritt dies bei etwa 7 % Natriumhydroxyd-Gehalt im Harz mit dem molaren Verhältnis Phenol:Formaldehyd = 1:1 ein, wie Abb. 6 zeigte.

Wir können damit nicht nur unsere Versuche deuten, sondern haben zum ersten Male eine Erklärung für die Beobachtung Baekelands (2), daß ohne und dann wieder mit sehr hohem Gehalt an Natriumhydroxyd keine an sich härtbaren Harze entstehen, daß diese nur bei mittlerer Konzentration erhalten werden.

Zusammenfassung

Aus Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, der Spannung von Eisen-Harz-Elementen und der Extinktion in frischem und gehärtetem Harz, immer in Abhängigkeit vom Gehalt an Natriumhydroxyd, ergab sich beim Vergleich mit der Zerreißfestigkeit von Eisen-Verleimungen die Existenz für das Resol wesentlicher Harzbasen. Diese werden als komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit Natrium als Zentralatom mit der Koordinationszahl 6 formuliert. Diese Formulierung gestattet die Deutung sonst unerklärlicher Beobachtungen der Phenolharz-Technik, u. a. der Beobachtung Baekelands, (2) daß nur mittlerer Gehalt an Natriumhydroxyd ohne weiteres härtbare Resole ergibt.

Literatur

1) Ehlers, Joh. F., Kunststoffe **40**, 151 (1950).
2) Baekeland, L. H., Chem. Z. **33**, 328 (1909).
3) Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze, (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950).
4) Hückel, Walter, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, (Leipzig 1943) S. 242.
5) Lederer, L., J. prakt. Chem. (2) **50**, 223 (1894).
6) Manasse, O., Ber. **27**, 2409 (1894), **35**, 3844 (1902).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Komplexe Natrium-Phenol-Hydroxyde

Von Joh. F. Ehlers und F. Heske

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1953)

In einer vorhergehenden Arbeit (2) konnte gezeigt werden, daß Gemische aus Phenol und Formaldehyd mit Natriumhydroxyd und daraus hergestellte Harze sich beim stufenweisen Titrieren mit Natronlauge (50 % in Wasser) nicht wie schwache Säuren verhalten, sondern schwache Basen darstellen. Sie wurden als komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols um Natrium als Zentralatom mit der Koordinationszahl 6 erkannt und erweisen sich als stabile Verbindungen, die für den Harzaufbau auch in gehärtetem Zustande wesentlich sind.

Phenol selbst wirkte beim Titrieren mit konzentrierter Natronlauge ebenfalls als schwache Base und zeigte sich nicht, wie wohl allgemein erwartet würde, als schwache Säure. Es wurde bereits vermutet, daß andere Basen als beim o-Oxybenzylalkohol

die Form der p_H-Kurve bestimmen. Abb. 1 zeigt den verschiedenen Verlauf der beiden Kurven.

Da sich ergeben hatte (2), daß beim Titrieren der Gemische von Phenol mit Formaldehyd ein Minimum der Viskosität übereinstimmend mit dem Vollenden einer p_H-Stufe und dem Maximum der Extinktion das Vorliegen bestimmter Verbindungen anzeigen, haben wir in einem Ostwald-Viskosimeter die kinematische Viskosität von Phenolschmelzen mit steigendem Gehalt an Natrium gemessen, und zwar im Temperaturbereich von 80 bis 160°. Wir haben dieses Mal das Natriumhydroxyd nicht als Lösung zugesetzt, sondern Natriummetall auf dem Phenol mit der entsprechenden Menge Wasser umgesetzt. Die entstehenden Nadeln des Natriumhydroxyds wurden selbst bei hohen Zusätzen ohne weiteres vom Phenol aufgenommen. Wir konnten so dem Phenol reines Natriumhydroxyd zusetzen, was wir anders nicht erreicht hatten.

In Abb. 2 geben wir eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Messungen. Dargestellt ist die Viskosität in Abhängigkeit vom Natriumhydroxyd-Gehalt jeweils als

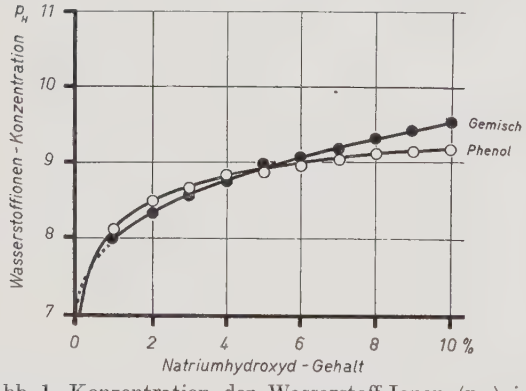


Abb. 1. Konzentration der Wasserstoff-Ionen (p_H) in Phenol und dem Gemisch aus Phenol und Paraformaldehyd (1:1) in Abhängigkeit vom Zusatz 50%iger NaOH 1. Phenol, 2. Gemisch.

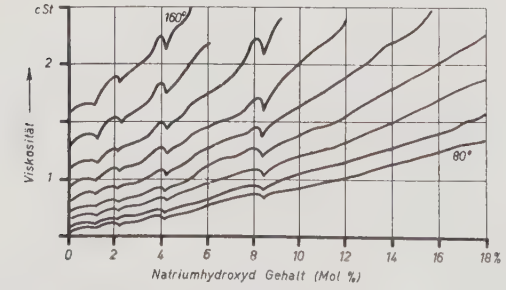


Abb. 2. Kinematische Viskosität von Phenol-Schmelzen in Abhängigkeit vom NaOH-Gehalt. Isothermen von 80 bis 160° bei je 10° Steigerung

Isotherme zwischen 80 und 160°, wobei jeweils nach 10° Temperaturerhöhung gemessen wurde. Auffällig ist, daß im ganzen Temperaturbereich immer bei gleichen Zusätzen die an sich im ganzen gleichförmig ansteigenden Isothermen der kinematischen Viskosität von scharf ausgeprägten Minima unterbrochen werden. Minima fanden wir bei

1. 1,042,
2. 2,084,
3. 4,168 und
4. 8,333 Mol Natrium auf 100 Mol Phenol.

Der Natriumgehalt steigt in geometrischer Reihe; das nächste Minimum wäre demnach bei 16,7 % zu erwarten gewesen; wie aus Abb. 2 hervorgeht, wird dort aber keines mehr gefunden.

Wenn wir nun versuchen, wie wir das beim o-Oxybenzylalkohol tun konnten, den Minima wohldefinierte Verbindungen, die Phenole als Base darstellen, zuzuordnen, so erhalten wir die Formel:

$$[Na\,(C_6H_5 \cdot OH)_{6 \cdot 2^n}]\,OH,$$

worin n die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen kann. Sie wäre als Zuordnung von 6 Assoziaten des Phenols zu einem Natrium als Zentralatom zu deuten, wobei die Größe der Assoziate vom Natriumhydroxyd-Gehalt bestimmt wird. Sie nimmt in geometrischer Reihe mit steigendem Natriumhydroxyd-Gehalt stufenweise ab. Das Assoziat aus zwei Phenolmolekülen ist das kleinste im Komplex. Gefunden werden außerdem Assoziate aus 4, 8 und 16 Phenolmolekülen.

Wir haben zu unterscheiden zwischen Natrium-Phenol-Hydroxyden, die sich bei Zusatz von Natriumhydroxyd bis 8,33 % bilden, und Natriumphenolat, das bei Zusatz von metallischem Natrium entsteht. Im Kristallgitter läßt sich nach dem Erkalten der wasserfreien Schmelzen der Unterschied zwischen den Natrium-Phenol-Hydroxyden und dem Natriumphenolat zeigen. Wir haben in Abb. 3 Schichtliniendiagramme von

1. reinem Phenol (mehrere Einkristalle),
2. einer kristallisierten Mischung von 6 % Natriumhydroxyd mit Phenol,
3. einer kristallisierten Mischung von 4,168 % Natriumhydroxyd mit Phenol, $[Na\,(C_6H_5 \cdot OH)_{6 \cdot 2^2}]\,OH$, und
4. reinem Phenolat (Pulver)

zusammengestellt.

Die Aufnahmen wurden mit dem Gerät „Mikro 60“ mit zylindrischer Kamera von

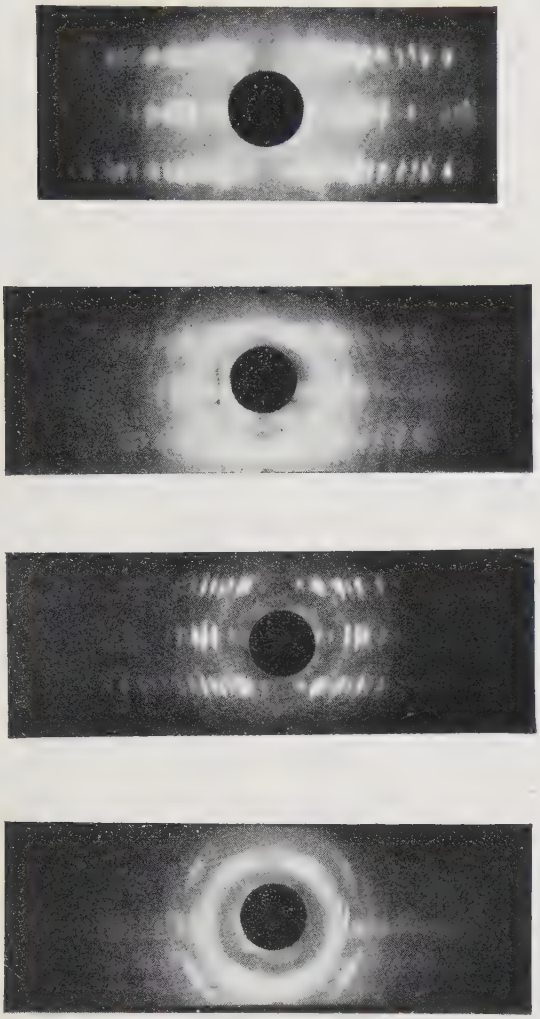


Abb. 3. Schichtliniendiagramme: 1. Phenol, 2. Phenol mit 6% NaOH, 3. Phenol mit 4,168% NaOH, $[Na\ (C_6H_5OH)_{6\cdot 2}{}^2]\ OH$, 4. Phenolat

180 mm Umfang mit 2 Stunden Belichtungszeit gemacht. Sie zeigen von der verschiedenen Kristallgröße abgesehen die verschiedenen Kristallformen des Phenolats einerseits und der Hydroxyde andererseits.

Es scheint uns wesentlich, daß die Assoziate des Phenols durch Protonbindungen zusammengehalten werden. Wir hatten bereits beim o-Oxybenzylalkohol die Relation zwischen phenolischem und alkoholischem Hydroxyl über die Protonbindung als wesentlich für die Komplexbildung angenommen. So wird es verständlich, daß bei der Koordinationszahl 6 für Natrium 6 Moleküle des o-Oxybenzylalkohols, aber mindestens 12 Moleküle Phenol zugeordnet sind, denn erst wenigstens zwei Phenolmoleküle haben eine Protonbindung.

Gründe für die Aggregation des Phenols in einer geometrischen Reihe 2^n können wir nicht angeben, wir können auch nicht sagen, ob mit n = 4 die Reihe abgeschlossen ist.

Zusammenfassung

Den komplexen Kationen des *o*-Oxybenzylalkohols mit Natriumhydroxyd entsprechend werden aus Viskositätsmessungen und Schichtliniendiagrammen komplexe Natrium-Phenol-Hydroxyde erschlossen mit dem Kation $[Na\ (C_6H_5{\cdot}OH)_{6\cdot 2}n]^+$, bei dem 6 Assoziate des Phenols n = 1, 2, 3 und 4 Natrium als Zentralatom zugeordnet sind. Natriumphenolat entsteht unter anderen Bedingungen.

Literatur

1) Heske, F., Untersuchungen über die Komplexbildung zwischen Phenol und Natriumhydroxyd, Diplomarbeit. Technische Universität Berlin-Charlottenburg 1950.

2) Ehlers, Joh. F., diese Zeitschrift **130**, 161 (1953).

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad und den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)

Untersuchungen über die Natur des hydratisierten Aluminiumoxyds

Teil III*). Die Abhängigkeit des Oxydcharakters von der Adsorption verschiedenartiger Ionen an verschiedenen Proben amphoterer Oxyde

Von Swarup Narain Tewari und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 3. Oktober 1952)

Problemstellung

Die Ionenadsorption an hydratisiertes Aluminiumoxyd läßt sich unter dem Gesichtspunkt der amphoteren Natur des Oxydes diskutieren: Anionen werden stärker von Proben mit basischem Charakter, Kationen von solchem mit saurem adsorbiert. Der basische oder saure Charakter wird durch die Darstellungsweise bedingt. Jede Alterung des Oxydes läßt es chemisch inerter werden. Die in dieser Veröffentlichung hinzugefügten Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen an anderen hydratisierten Oxyden überein und leisten einen weiteren Beitrag zu den Vorstellungen

*) Übersetzt von Karl Jäckel, Marburg/L.

des Verfassers über die amphoteren wäßrigen Oxyde.

Im Teil I dieser Veröffentlichungsreihe (1) wurden die Ergebnisse über die Fällung wäßriger Oxyde bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturbedingungen wiedergegeben. Zur vollständigen Fällung des Al-Oxydes kommt man mit 6,2% weniger Alkali aus als theoretisch erforderlich. Ähnliches beobachtete Britton (2); Heubel (3) berichtete letzthin analoge Erscheinungen bei der Fällung schwerer Kationen mit Alkalilösungen. Beide Autoren betonen, daß mit Alkali-Unterschuß ein unlösliches basisches Salz gefällt wird, dem Salze folgen, die bei Alkali-Überschuß entstehen. Ghosh und Mitarb. (4) erklärten diese Tatsache auf der Basis einer hydrolytischen Adsorption der Säureradikale.

In einer früheren Arbeit (5) stellten wir die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom p_H der Suspension fest. Dhar und Mitarb. (6) wiesen wiederholt auf den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Adsorption hin. Nach ihrer Meinung wird die Adsorption stärker, wenn zwischen Adsorbens und Adsorbat chemische Affinität besteht. Yajnik, Kapur und Mehrotra (7) zeigen durch Messung der Adsorption verschiedener Anionen an wäßrige Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyde, daß die Adsorption nicht nur von der Valenz bestimmt wird, sondern auch von anderen chemischen Faktoren, wie der Bildung unlöslicher oder komplexer Salze.

Dey und Ghosh (8) deuten den Mechanismus mit einer Protonen-Abgabe- bzw.-Aufnahme-Kapazität, die für das Oxyd jeweils durch die Wasserstoffkonzentrationen des Mediums gegeben wird.

Bisher scheinen noch keine Untersuchungen über die Adsorption verschiedener Ionenarten an wäßriges Al-Oxyd vorzuliegen, die in Abhängigkeit von der Herstellung der Oxyde durchgeführt wurden. Über die Farbstoffadsorption an wäßriges Chromoxyd und Al-Oxyd (10) haben wir dagegen bereits berichtet (9). In dieser Arbeit wollen wir also Einzelheiten mitteilen über die Adsorption verschiedener Ionenarten an Al-Oxyd-Proben, die mit variierenden Bedingungen gefällt wurden.

Experimentelles

Drei Proben Aluminiumoxyd wurden durch Reaktion verschiedener Mengen einer Natriumhydroxyd- mit einer Aluminiumchloridlösung hergestellt.

Probe A	10% Alkaliüberschuß
Probe B	äquivalentes Alkali
Probe C	10% Alkaliunterschuß

Die Fällung erfolgte bei 25° C. Danach wurden die Suspensionen von Aluminium, Hydroxyl- und Chloridionen freigewaschen. Nach Bestimmung der Aluminiumgehalte wurden alle Proben so eingestellt, daß sie gleiche Mengen des Metalles enthielten.

Die Bestimmung der adsorbierten Ionenmengen aus der überstehenden Flüssigkeit erfolgte in bekannter Weise als Differenz zwischen der vor dem Adsorptionsversuch bekannten Konzentration und der nach dem Versuch verbliebenen Ionenkonzentration. Die Adsorptionsdauer betrug 24 Stunden.

Folgende Tabellen geben die Meßergebnisse wieder. Die quantitativen Bestimmungen der jeweils zugesetzten Ionen erfolgte in bekannter Weise (nach Vogels „Quantitativer Analyse").

Tabelle 1

Menge des Aluminiumoxydes: 6,65 g/l — Alterungszeit: 24 Std. — Temperatur: 25° C

Ionenart	Adsorbierte Menge in mg/M		
	A	B	C
Cu^{++}	0,0031	0,0025	0,0017
Ag^{+}	0,0033	0,0026	0,0021
CrO_4^{--}	0,0014	0,0020	0,0024
$Fe(CN)_6^{----}$	0,0015	0,0018	0,0024
MnO_4^{-}	0,0017	0,0023	0,0031
$S_2O_3^{--}$	0,0017	0,0019	0,0027
$C_2O_4^{--}$ (Oxalat)	0,0024	0,0028	0,0033

Tabelle 2

Menge des Aluminiumoxydes: 6,65 g/l — Alterungszeit: 40 Tage — Temperatur: 25° C

Ionenart	Adsorbierte Menge in mg/M		
	A	B	C
Cu^{++}	0,0022	0,0017	0,0011
Ag^{+}	0,0025	0,0018	0,0013
CrO_4^{--}	0,0007	0,0010	0,0015
$Fe(CN)_6^{----}$	0,0006	0,0010	0,0015
MnO_4^{-}	0,0011	0,0017	0,0023
$S_2O_3^{--}$	0,0011	0,0012	0,0020
$C_2O_4^{--}$	0,0019	0,0021	0,0026

Diskussion

Tab. 1 zeigt, daß die Adsorptionskapazität für Kationen von Probe A über B nach C abnimmt. Es gilt also:

Probe A > Probe B > Probe C

Naturgemäß steigt die Adsorption mit wachsender Konzentration der zu adsorbierenden Ionen in der Lösung. Die Adsorptionsordnung für Kationen bei allen Proben ist die folgende: $Ag^{+} > Cu^{++}$.

Die Reihenfolge der Adsorption der Anionen nach Tab. 1 ist umgekehrt wie der Kationen. Sie ergibt sich:

Probe A: $C_2O_4'' > S_2O_3'' > MnO_4' > Fe(CN)_6'''' > CrO_4''$

Probe B: $C_2O_4'' > MnO_4' > CrO_4'' > S_2O_3'' > Fe(CN)_6''''$

Probe C: $C_2O_4'' > MnO_4' > S_2O_3'' > CrO_4'' - Fe(CN)_6''''$

Generell vermindert die Alterung wieder die Adsorptionskapazität, wobei die Proben A schneller als B und C altern.

Die amphoteren Eigenschaften des wäßrigen Aluminiumoxyds werden bekanntlich normalerweise mit folgenden Gleichungen erklärt:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{+++} + 3\,OH^- \quad [1]$$
$$Al(OH)_3 \rightleftarrows H_2AlO_3^- + H^+ \quad [2]$$

Wir haben jedoch (10) die folgenden Beziehungen angegeben:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^- \quad [3]$$
$$2\,Al(OH)_2^+ \rightleftarrows Al_2O_3 + H_2O + 2\,H^+ \quad [4]$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \quad [5]$$

Gl. [3] beschreibt die basische und Gl. [4] die saure Natur. Gl. [5] gibt die Neutralisation zu Wasser wieder und damit die Bildung des inerten Al-Oxyds. Man muß sich stets vergegenwärtigen, daß alle Reaktionen nur an der aktiven Oberfläche stattfinden.

Die zur Erklärung der sauren Eigenschaften angegebene Gl.[2] können wir nicht akzeptieren, weil es weniger wahrscheinlich ist, daß der schwachsaure Charakter des amphoteren Oxydes die Freigabe eines Protons aus ihm selbst ermöglicht. Dagegen ist es leichter, die Loslösung eines Protons von einer positiv geladenen Zwischenstufe wie $Al(OH)_2^+$ anzunehmen.

Bei der Fällung mit Alkali-Unterschuß ist jeweils eine beträchtliche Menge Chlorionen an das wäßrige Hydroxyd assoziiert. Es ist in der Tat auch sehr wahrscheinlich, daß eine positiv geladene Zwischenstufe $Al(OH)_2^+$ zur Neutralisation ihrer Ladung tendiert. Mit wachsenden Alkalimengen wird Natrium merklich im Niederschlag assoziiert. Dies läßt sich auf Grund von Gl. [4] verstehen. Gemäß [3] gibt das Hydroxyd OH-Ionen frei und kann sich als Protonen-Akzeptor benehmen. Wenn ein Überschuß von Wasserstoff-Ionen im System aufrechterhalten wird, wird die Reaktion stärker von links nach rechts verlaufen, und der basische Charakter des Oxydes ist stärker ausgeprägt. Dann werden auch saure Gruppen, wie Chromat, Thiosulfat usw., bevorzugt adsorbiert.

So ist erneut gezeigt, daß saure oder basische Eigenschaften eines Oxydes von seiner Protonenaufnahmekapazität abhängen, die durch die Wasserstoffionenkonzentration des Fällungsmediums bestimmt ist. Naturgemäß variiert dann auch die Adsorption von Kationen oder Anionen mit den Fällungsbedingungen.

Literatur

1) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
2) Britton, Annual Reports **40**, 44 (1943).
3) Heubel, Ann. de Chim. **4**, 699 (1949).
4) Ghosh und Mitarb., Proc. Nat. Acad. Sci., India **19** A, 167 (1950); J. I. C. S. **24**, 181 (1947).
5) Tewari, S. N., Z. phys. Chem. **1952**.
6) Dhar, N. R. und Mitarb., J. Phys. Chem. **29**, 659 (1925).
7) Yajnik, Kapur und Mehrotra, Kolloid-Z. **80**, 152 (1937).
8) Dey und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India **17** A, 93 (1948).
9) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
10) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **128**, 19 (1952).

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad und den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)

Untersuchungen über die Natur des hydratisierten Chromoxydes

Teil IV. Die Löslichkeit verschiedener Proben wäßrigen Oxydes in Schwefelsäure

Von Swarup Narain Tewari und Satyeshwar Ghosh (Allahabad/India)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Januar 1953)

Die Löslichkeit von Chromhydroxyd zeigt Schwankungen und Anomalien (1, 2, 3). Man kann sie aus Einflüssen der Fällungsbedingungen und der Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und der Natur des Niederschlags erklären. Nach Hayek (4) ist die Löslichkeit verschiedener Hydroxyde anscheinend unabhängig von der Azidität der Lösung, wird aber bestimmt vom jeweiligen amphoteren Zustand.

Dhar und Mitarbeiter (5), Bhatnager und Mitarbeiter (6) diskutierten die Löslichkeit der hydratisierten Oxyde in Alkali als Peptisationsvorgang. Ghosh und Dhar (7) wiesen mehrfach ausdrücklich auf das kolloide Verhalten verschiedener Komplexe bildender Systeme hin. Unter anderem äußert Dey (8), daß der Niederschlag beim Übergang in den komplexen Zustand mittels eines geeigneten Lösungsmittels eine kolloidale Lösung bildet, die somit einen Zwischenzustand zwischen Niederschlag und echter Lösung ergibt.

Die Löslichkeit verschiedener Proben hydratisierten Kupferoxydes (9) und Nikkelhydroxydes (10) in Ammoniak hängt stärker von der zur Fällung der einzelnen Probe verwendeten Alkalimenge ab als von

der Teilchengröße. Die Verfasser betonen, daß der chemische Charakter des hydratisierten Oxydes in dem Sol der entscheidende Faktor für die Löslichkeit in wäßrigem Ammoniak sei.

In dieser Arbeit werden nun Untersuchungen über den Lösungsvorgang wiedergegeben. Es wurde die Löslichkeit des hydratisierten Chromoxydes in Schwefelsäure unter wechselnden Bedingungen untersucht. Die Proben wurden unter folgenden Bedingungen hergestellt:

1. Verschiedene Alkalikonzentrationen zur Fällung,
2. Fällung bei 25 und 50° C,
3. Verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen, in denen die Proben gehalten wurden. p_H 8, 7, 6, 4.

Die Ergebnisse erklären den Einfluß der Natur des hydratisierten Oxydes auf seine Löslichkeit und den p_H-Einfluß auf die Alterungsgeschwindigkeit.

Experimentelles

In bekannter Weise wurden drei Proben A, B und C des hydratisierten Oxydes hergestellt (11). Die ausgewaschenen Niederschläge wurden mit Wasser wieder zu einer Suspension geschüttelt. Zu jeder Suspension kamen 50 ml einer Pufferlösung mit bekanntem p_H-Wert. Das Gesamtvolumen wurde auf 250 ml aufgefüllt.

Zu je 10 ml Suspension wurden verschiedene Mengen einer Standardschwefelsäure gefügt, geschüttelt und einen Tag lang auf 25° C temperiert, die Proben A′, B′, und C′ auf 50° C. Der Alterungseffekt wurde nach 5, 11 und 40 Tagen untersucht. Aus Raumgründen werden in den folgenden Tabellen nur die Werte für 1 und 40 Tage angegeben.

Die Chrombestimmung erfolgte durch Oxydation zum Dichromat mittels Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von einer Spur Silbernitrat. Zu dieser Lösung wurde ein bekanntes Volumen Eisenammoniumsulfatlösung gegeben und dessen Überschuß mit einer n/10 Natriumdichromatlösung titriert. Diphenyl war der Indikator.

Die folgenden Tabellen geben die Löslichkeitsmessungen an drei Proben der wäßrigen Oxyde in Schwefelsäure wieder. Es sei bemerkt, daß die Werte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen reproduzierbar sind.

Tabelle I

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/l, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 8,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/l A	B	C
24 Std.	0,50	1,125	2,506	1,312
	0,75	1,410	3,052	1,625
	1,00	1,626	3,505	2,006
	1,25	2,005	4,014	2,325
40 Tage	0,50	0,367	1,312	0,756
	0,75	0,454	1,693	0,858
	1,00	0,685	2,046	1,043
	1,25	0,923	2,406	1,431

Tabelle II

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/l, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 8,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/l A′	B′	C′
24 Std.	0,50	0,425	1,453	0,623
	0,75	0,530	2,164	0,735
	1,00	0,705	2,355	0,851
	1,25	0,906	2,753	0,985
40 Tage	0,50	0,204	0,885	0,403
	0,75	0,285	1,653	0,432
	1,00	0,427	1,835	0,475
	1,25	0,523	1,886	0,573

Tabelle III

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/l, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 7,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/l A	B	C
24 Std.	0,50	1,245	2,948	1,561
	0,75	1,617	3,503	1,822
	1,00	1,932	4,197	2,255
	1,25	2,405	4,884	2,739
40 Tage	0,50	0,415	1,450	0,856
	0,75	0,557	1,735	1,025
	1,00	0,816	1,990	1,376
	1,25	1,015	2,265	1,635

Tabelle IV

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/l, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 7,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in MgM/l A′	B′	C′
24 Std.	0,50	0,620	1,876	0,875
	0,75	0,785	2,508	1,056
	1,00	0,950	2,756	1,196
	1,25	1,201	3,085	1,435
40 Tage	0,50	0,407	1,427	0,695
	0,75	0,539	1,736	0,737
	1,00	0,690	1,853	0,883
	1,25	0,845	2,295	1,125

Tabelle V

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/l, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 6,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/l A	B	C
24 Std.	0,50	2,405	5,207	2,917
	0,75	2,843	5,625	3,318
	1,00	3,407	6,046	3,769
	1,25	4,065	6,498	4,228
40 Tage	0,50	1,432	4,507	2,167
	0,75	1,825	4,917	2,553
	1,00	2,247	5,316	3,002
	1,25	2,875	5,719	3,405

Die Tabellen 1, 3, 5 und 8 zeigen, daß die Löslichkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration des Mediums wächst. Die Reihenfolge der Löslichkeit bleibt in allen Fällen dieselbe. Probe A zeigt die kleinste Löslichkeit, Probe C ist löslicher und Probe B am stärksten löslich. Mit der Alterung nimmt die Löslichkeit ab. Diese

Tabelle VI

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/1, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 6,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/1 A′	B′	C′
24 Std.	0,50	1,002	2,295	1,283
	0,75	1,314	2,605	1,594
	1,00	1,645	2,953	1,925
	1,25	2,087	3,457	2,387
40 Tage	0,50	0,543	1,813	0,835
	0,75	0,815	2,107	1,103
	1,00	1,117	2,427	1,397
	1,25	1,265	2,813	1,683

Tabelle VII

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/1, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 4,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in MgM/1 A	B	C
24 Std.	0,50	3,145	8,956	4,245
	0,75	3,545	9,406	4,683
	1,00	4,027	9,957	5,147
	1,25	4,589	10,603	5,654
40 Tage	0,50	2,702	8,532	3,807
	0,75	3,105	8,947	4,205
	1,00	3,482	9,453	4,643
	1,25	3,905	10,053	5,105

Tabelle VIII

Chrom in Suspension: 85,75 mgM/1, Temperatur 25° C, p_H des Mediums: 4,0

Alter	Konz. der Säure in N	Gelöstes Chrom in mgM/1 A′	B′	C′
24 Std.	0,50	1,425	2,986	1,905
	0,75	1,705	3,385	2,252
	1,00	1,995	3,806	2,617
	1,25	2,317	4,263	2,988
40 Tage	0,50	0,855	2,325	1,369
	0,75	1,087	2,683	1,674
	1,00	1,334	3,067	1,992
	1,25	1,628	3,495	2,325

Abnahme ist ausgeprägter für die bei 25° C hergestellten Proben A, B, C gegenüber den bei 50° C hergestellten Proben A′, B′ und C′. Altern die Proben aber in bei verschiedenen p_H-Werten, so wächst die Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure in sämtlichen Medien. Eine deutliche Abnahme der Löslichkeit ist festzustellen, wenn die Probe in einer Suspension von p_H 8 oder größer altern.

Diskussion

Allgemein wurde die Löslichkeit wäßrigen Chromoxydes in Säuren als überwiegend von der Alterung abhängig betrachtet. Gewöhnlich löst sich ein solcher Niederschlag nicht mehr, wenn er einige Zeit stand. Demgegenüber lösen sich frisch gefällte Niederschläge leicht in den entsprechenden Säuren. Die hier wiedergegebenen experimentellen Befunde zeigen deutlich den wesentlichen Einfluß der Fällungsbedingungen (Alkalimenge, Temperatur) und der Wasserstoffionenkonzentration des Alterungsmediums. Bei frischgefällten Niederschlägen ist die Löslichkeit der Probe B größer als die der Proben C und A (siehe Abb. 1).

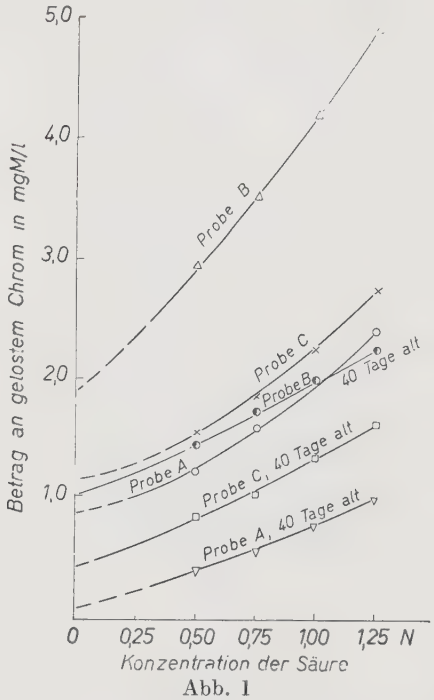


Abb. 1

Die Niederschläge verlieren mit zunehmender Alterung ihre chemische Aktivität. Das trifft wieder besonders für die Probe B zu. Auch die Temperatur zeigt wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit. Ferner ergibt sich (Tabelle 1, 3, 5, 7 und Abb. 2) zunehmende Unlöslichkeit mit der Alterung bei p_H 7 oder in ganz schwach alkalischer Lösung bis p_H 8. Die Löslichkeit der wäßrigen Oxyde steigt dagegen, wenn sie bei p_H 4 oder 6 altern.

Die Löslichkeit hydratisierten Chromoxydes ist also weitgehend durch seine Vorgeschichte bedingt.

Gayer und Garatt (12) haben die Löslichkeit von Nickelhydroxyd bei verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure zu bestimmen versucht. Wenn man die Kurven der Löslichkeit des hydratisierten Cr-Oxydes in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen analog extrapoliert, sieht man, daß die Löslichkeit etwa zwischen der maximalen von Proben, gefällt mit äquivalenter Menge Alkali und gealtert im sauren p_H8 bis 4, und der von Proben, gefällt mit kleinem Überschuß von Alkali und gealtert bis p_H 8, liegt.

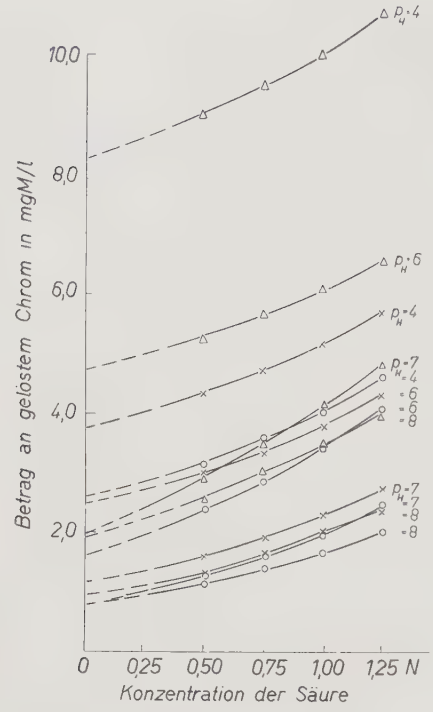


Abb. 2. Löslichkeit des hydratisierten Cr-Oxydes (Kreis: Proben A, Dreieck: Proben B, Kreuz: Proben C)

Die größere Löslichkeit der Probe B gegenüber A und C erklärt sich eindeutig aus der amorphen Struktur, wie sie röntgenographisch nachgewiesen werden konnte (13). Daher haben Löslichkeitsmessungen an hydratisiertem Chromoxyd keinen Sinn, wenn nicht die genaue Vorgeschichte des Niederschlages bekannt ist.

Die Verfasser danken Herrn Prof. N. R. Dhar, D. Sc., F. I. C., F. N. I., F. R. I. C. Head of Department, für sein Interesse und einer von uns (S. N. T.) Herrn Shri Vinod Chander Nanda für seine Unterstützung bei den Auswertungen.

Zusammenfassung

Es wurde wiederholt über die schnelle Alterung und das Nachlassen der chemischen Aktivität bei wäßrigen, insbesondere amphoteren Oxyden berichtet. Solche Oxyde (Aluminium, Chrom, Zinn usw.) werden durch Altern völlig unlöslich in Säuren. Unter verschiedenen Bedingungen hergestellte Chromoxydproben altern bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen verschieden rasch. Die Löslichkeit vermindert sich stark mit zunehmender Alterung, ganz besonders für p_H 8 im Medium. Bei normaler Temperatur hergestellte Niederschläge altern schneller als solche, die bei erhöhter Temperatur gefällt werden. Es ergibt sich folgende Löslichkeitsreihe

Probe B > Probe C > Probe A.

Diese anomale Folge zeigt sich nur bei Alterung im alkalischen Medium. Deshalb löst sich Probe B auch schlechter als C in Säure. Das Verhalten wird auf Grund der amorphen Struktur von B erklärt, wie sie röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Unseren allgemeinen Anschauungen über die Alterung solcher Oxyde entsprechend läßt sich die Erscheinung auf Grund des amphoteren Verhaltens von Chromoxyd deuten. Dafür ist folgender Mechanismus anzunehmen.

$$Cr(OH)_3 = Cr(OH)_2^+ + OH' \qquad (I)$$

$$2Cr(OH)_2^+ = Cr_2O_3 + 2H^+ + H_2O \qquad (II)$$

$$H^+ + OH' = H_2O \qquad (III).$$

Literatur

1) Bjerrum, N., Z. phys. Chem. **59,** 581 (1907), **73,** 724 (1910) **110,** 654 (1924).
2) Fricke, R. und Windhausen, Z. Anorg. Chem., **132**, 273 (1925).
3) Klanfer und Pavelka, Kolloid-Z. **57**, 324 (1931)
4) Heyek, Z. Anorg. Chem. **219**, 296 (1934).
5) Dhar, N. R. und Mitarbeiter, J. Phys. Chem., **27**, 376 (1920), **29**, 1394 (1928), **33**, 316 (1929).
6) Bhatnagar, S. S. und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **52**, 405 (1928).
7) Ghosh, S. und N. R. Dhar, Z. Anorg. Chem., **152**, 405 (1926).
8) Dey, A. K., J. Colloid Sci., **3**, 373 (1948).
9) Mehrotra, R. C. und S. Ghosh, Proc. Natl. Acad Sci., India, **15A**, 161 (1946).
10) Shaw, C. S. und S. Ghosh, J. Ind. Chem. Soc., **27**, 679 (1950).
11) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z., **124**, 31 (1951), **28**, 185 (1950).
12) Gayer und Garatt, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2973 (1949).
13) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **130,** 123 (1953).

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Staublabor) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen
(Direktor: Prof. Dr. Karl Thomas)

Ein neuer Sedimentationsapparat

Von W. Kändler und L. Miller

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Februar 1953)

Im Rahmen der Silikoseforschung ergab sich für uns die Aufgabe, die Korngrößenzusammensetzung verschiedener Stäube zu ermitteln. Es handelte sich teils um die Mineral- und Kohledispersoide, die aus Silikotikerlungen durch möglichst milden chemischen Abbau des umgebenden organischen Materials gewonnen wurden, teils um Feinvermahlungen von Quarz, welcher für Modell- und Tierversuche benötigt wird. Das Maximum der Häufigkeit der einzelnen Anteile lag dabei immer bei einigen μ Korngröße, in einem Größenbereich also, der am besten durch die Sedimentationsanalyse zu erfassen ist.

Eine Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes kann nun leider von vornherein nicht erwartet werden, da es für Kugeln abgeleitet ist, während unsere Teilchen völlig unregelmäßige Formen zeigen. Wir stellten uns deshalb von Anfang an darauf ein, die Korngrößen der gewonnenen Fraktionen von verschiedener Feinheit direkt mikroskopisch auszumessen und die entsprechenden Fraktionsgewichte durch Wägung zu bestimmen.

Wenn wir so auch bewußt auf die Verwendung einer Sedimentationsformel verzichteten, so wollten wir doch möglichst saubere Sedimentationsbedingungen schaffen. Das Studium der Literatur (1) zeigte nun, daß die Hauptschwierigkeit bei der Konstruktion von Sedimentationsapparaten darin liegt, das Dispersoid in den Sedimentationszylinder hineinzubringen und wieder herauszuholen, ohne dabei den Sedimentationsvorgang durch Strömungsbildung zu stören oder das Ergebnis durch Ablagerung an schrägen Wänden zu verfälschen. Die kontinuierlich arbeitenden Anordnungen, wie die Odensche Sedimentationswaage und die auf der Verfolgung der Flüssigkeitsdichte beruhenden Methoden sind auf die Anwendung des Stokesschen Gesetzes angewiesen und außerdem — in den letzteren Fällen — zu ungenau, weil sie eine sehr hohe Dispersoidkonzentration erfordern, welche immer dadurch störend wirkt, daß die feineren Teilchen durch die gröberen teilweise mitgerissen werden. Am besten schien für unsere Zwecke der von Geßner angegebene Mikrosedimentationsapparat geeignet (2), doch fanden wir die Entfernung der Sedimentationsfraktionen unbefriedigend und auch das Volumen des Sedimentationszylinders zu klein, so daß man wieder zu hohen Dispersoidkonzentrationen kam.

Wir haben deshalb den Apparat konstruiert, der im folgenden beschrieben wird:

Das wesentlich Neue daran sind die Verschlüsse oben und unten, die ohne merkliche Strömungsbildung das Dispersoid quantitativ einzuführen und herauszunehmen ermöglichen, sowie das Wassermanometer, welches es erlaubt, am unteren Schieberverschluß Druckgleichheit mit dem Atmosphärendruck einzustellen, so daß trotz großer Querschnittsfläche und leichter Beweglichkeit kein Lecken auftritt.

Der Sedimentationszylinder aus Glas ist 40 cm lang und hat einen Durchmesser von 5 cm. Er ist unten mit Picein in einen Mes-

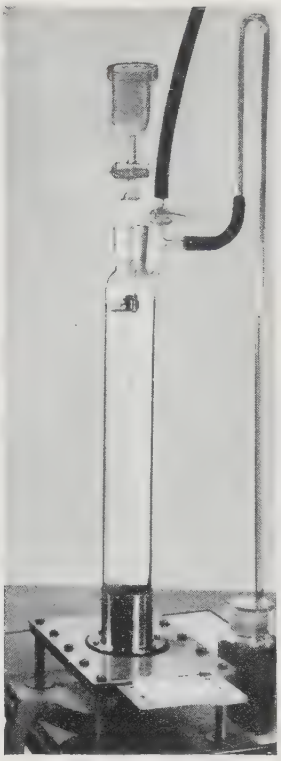


Abb. 1. Apparatur

singstutzen eingekittet, dessen Flansch unter Verwendung einer Gummidichtung auf die Grundplatte aus Messing aufgeschraubt ist (Abb. 1). Die Schieberplatte aus dem gleichen Material bildet die untere Abschlußfläche des Sedimentationsraumes. In ihr sind zwei rechteckige Vertiefungen ausgespart mit den Abmessungen von 76 × 51 × 4 mm zur Aufnahme der auswechselbaren Schälchen, in denen die einzelnen Sedimentationsfraktionen aufgefangen werden (Abb. 2). Die Schieberplatte enthält außerdem in der Mitte eine 3-mm-Bohrung,

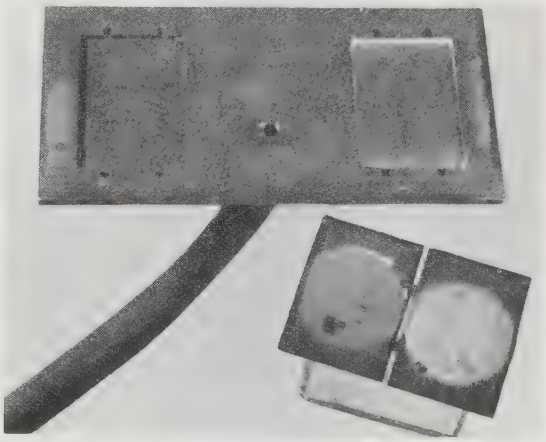


Abb. 2. Auffangvorrichtung für die Fraktionen

an die sich nach unten ein Schlauchansatzstück anschließt. Durch diese Bohrung wird das luftfrei gekochte Wasser noch warm eingesaugt und nach Beendigung des Versuches abgelassen, wobei man es zur Gewinnung der feinsten, noch nicht abgesetzten Fraktion direkt in Zentrifugengläser einfüllen kann. Zur Verbesserung der Dichtung und der Gleitfähigkeit wurde die Schieberplatte mit Silikonfett bestrichen. Zur Herstellung der Schälchen wurde 0,2 mm dickes Silberblech verwendet; wir stellten 12 Stück davon her, die sich mit den Kantenlängen 75 ×50 ×3,2 mm leicht in die Vertiefungen einfügten und die sich bei Benutzung der aus der Abbildung ersichtlichen Aussparungen in der Schieberplatte auch bequem mit Pinzetten wieder herausholen ließen.

Vor Beginn der Sedimentationsanalyse wurde der Zylinder bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes mit der Umgebung oben mit einem gewöhnlichen 34-mm-Glasschliffstopfen verschlossen und mittels einer Wasserstrahlpumpe und unter Beobachtung des Manometers die Druckgleichheit der Sedimentationsflüssigkeit mit der Atmosphäre eingestellt. Zur Einführung des Dispersoids in den Sedimentationsraum wurde der kombinierte Einfüllverschluß verwendet, der in Abb. 3 abgebildet ist. Das eingewogene Dispersoid, das im Achatmörser vorsichtig von Klumpen befreit worden war, wurde ausgekocht und quantitativ (Zurückwiegen des getrockneten Porzellanschälchens) in das zentrale 8-mm-Glasrohr von unten her überführt. Nach Verschließen der Öffnung mit der schwenkbaren Nockenscheibe wurde der Einfüllverschluß an Stelle des gewöhnlichen Glasstopfens in den Apparat eingesetzt, erneut Druckgleichheit eingestellt und durch Drehen die Nockenscheibe von der Öffnung des Rohres wieder abgestreift, was mit Hilfe eines Glaszapfens gelang (Länge 10 mm), der in den Sedimentationszylinder in entsprechender Höhe eingeschmolzen war.

Dies war der Zeitpunkt, der als Beginn der Sedimentation notiert wurde. Man konnte nun die an den Rohrwänden hängenden Dispersoidreste vorsichtig mit Wasser aus dem aufgesetzten Trichter herausspülen. Man kann auch den Trichter mit dem Hahn weglassen und den Inhalt des Einfüllrohres durch Einsatz eines Gummistopfens so verkürzen, daß die Flüssigkeit innen und außen etwa gleich hoch steht, so daß das Nachspülen unnötig wird. Die einzelnen Sedimentationsfraktionen konnten dann bequem durch Verschieben der Schieberplatte herausgeholt werden, wobei gleichzeitig ein neues Schälchen an die Stelle des alten gerückt wurde. Die neu eingeführten Schälchen waren vorher bei 120 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wurden vor dem Einschieben mit destilliertem Wasser gefüllt, da die sonst aufsteigenden Luftblasen die Sedimentation beträchtlich gestört hätten.

Die scharf umrissene Grenze des abgesetzten Sediments in den herausgeholten Schälchen zeigte, daß durch das Verschieben keine merkliche Strömung erzeugt wurde. Die in den herausgeholten Schälchen stehende Wasserschicht wurde abge-

Abb. 3. Einfüllverschluß

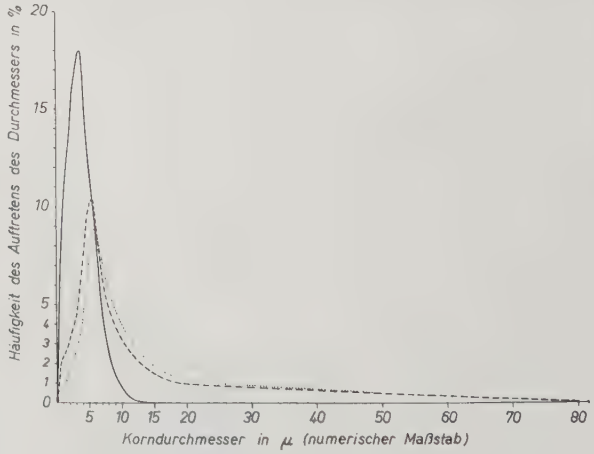
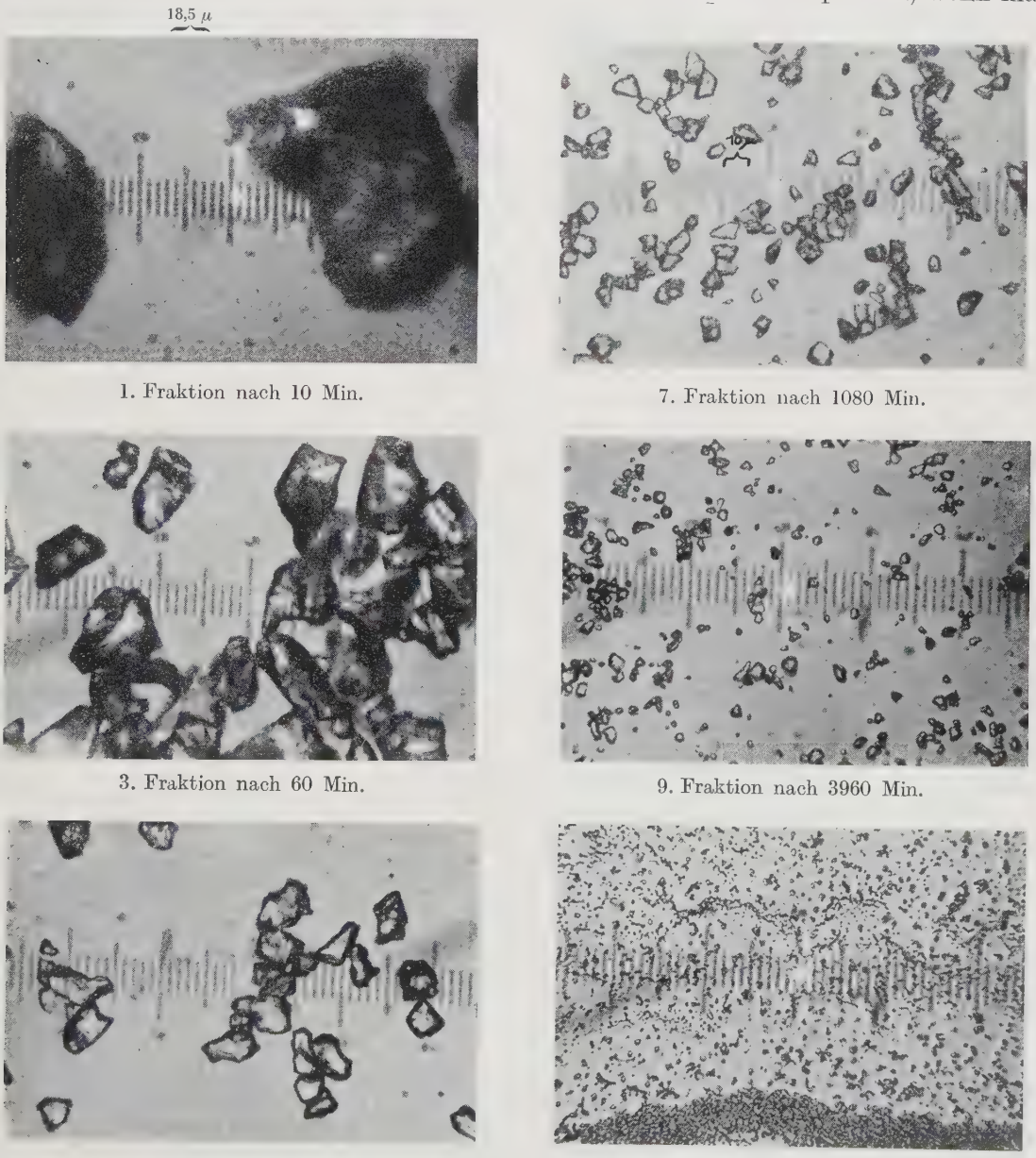


Abb. 4. Gemessene Korngrößenverteilung
——— Quarz I – – – – } Quarz II

dampft und das Schälchen nach Trocknung bei 120° gewogen. Die mikroskopische Ausmessung der Korngrößen der einzelnen Fraktionen konnte dann nach Ausstrich der Dispersoidfraktionen vorgenommen werden oder auch mit Deckglaspräparaten, die dadurch gewonnen wurden, daß in die neu eingeführten Schälchen jedesmal ein mitgewogenes Deckgläschen eingelegt wurde. Die letztere Methode ist besonders dann angebracht, wenn so häufig gewechselt wurde, daß sich nur eine geringe Sedimentschicht abgesetzt hat. Am günstigsten erwies sich ein Gesamtgewicht einer Probe von etwa 100 mg.

Bei den bisher ausgeführten Sedimentationsanalysen wurde kein Thermostat benutzt. Da sich die Sedimentation über einige Tage erstreckte, machte die Wassertemperatur den tageszeitlichen Temperaturgang mit. Dies wirkt sich aber nicht störend aus, wenn man jede Fraktion mikroskopisch ausmißt und keine Sedimentationsformel benutzt.

Trotzdem wird sich die Benutzung eines Thermostaten dann empfehlen, wenn man



1. Fraktion nach 10 Min.

7. Fraktion nach 1080 Min.

3. Fraktion nach 60 Min.

9. Fraktion nach 3960 Min.

4. Fraktion nach 120 Min.

Zentrifugat

Abb. 5. Mikroaufnahmen verschiedener Sedimentationsfraktionen (1 Teilstrich = 3,7 μ)

Serienanalysen von Dispersoiden gleicher stofflicher Beschaffenheit vornimmt, weil man sich dann eventuell eine empirische Eichkurve machen kann, die (bei konstanter Temperatur) jedem Zeitpunkt nach Sedimentationsbeginn eine bestimmte mittlere Korngröße des Sediments zuordnet, und man so die vielen mikroskopischen Ausmessungen auf wenige Kontrollen einschränken kann.

Wie bei jeder Sedimentation ist auch hier darauf zu achten, daß eine Zusammenballung der Teilchen vermieden wird. Dieses Problem ist schon oft diskutiert und meist auch von Fall zu Fall verschieden anzugreifen, so daß wir hier nicht darauf eingehen.

Hier sei nur noch das Ergebnis der Sedimentationsanalysen von zwei Feinvermahlungen von Quarz angegeben. Quarz I stammt aus der Quarzmühle Frechen, Quarz II aus Dörentrup, Lippe. Die erhaltenen Korngrößenverteilungskurven sind in Abb. 4 dargestellt. Die Untersuchungen der spezifischen Oberfläche dieser beiden Quarzsorten nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) durch Adsorption von Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes ergab für Quarz I 6 m^2/g und für Quarz II 3,4 m^2/g.

Abb. 5 gibt eine Serie von Mikroaufnahmen wieder, die von den einzelnen Sedimentationsfraktionen von Quarz II gemacht wurden. Weitere Beispiele von Sedimentationen sowie mehr ins einzelne gehende Beschreibungen der Versuchstechnik finden sich in der Dissertation von W. Kändler (Göttingen 1953), Medizinische Fakultät.

Herrn Glasapparatebläsermeister H. Oberem und Herrn Mechanikermeister H. Müller danken wir für die Herstellung der Apparatur. Der Kohlenbergbau-Berufsgenossenschaft (Bochum) danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

Zusammenfassung

Es wird die Konstruktion und Handhabung eines Sedimentationsapparates beschrieben, der eine störungsfreie Einführung und Herausnahme des Dispersoids erlaubt. Es ist mit ihm möglich, die einzelnen Fraktionen direkt auf ein mikroskopisches Deckgläschen zu sedimentieren. Als Beispiel wird die Sedimentationsanalyse von 2 Feinvermahlungen von Quarz beschrieben.

Literatur

1) Geßner, H., Die Schlämmanalyse (Leipzig 1931).
2) Geßner, H., Kolloid-Z. **115**, 143—155 (1949).

Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizinisch-Biologischen Laboratorium Poppenhausen a. d. Wasserkuppe

Zerteilung und Trennung von Kolloiden

Isolierung und Anreicherung von biologischen Wirkstoffen durch thermische Kapillaranalyse

Von F. J. Lauer

(Eingegangen am 9. Januar 1953)

Durch die früher beschriebenen Verfahren der Ultradispergierung (1), der Ultrafiltration und des Adsorptionsdekantierens (2) lassen sich kolloide Systeme zerteilen und trennen. Besondere Bedeutung hat dabei die Ultradispergierung, durch die anorganisches und organisches Material, tote und lebende, makroskopische, mikroskopische und submikroskopische Organismen, Phagen, Viren, Rickettsien und Molekülverbände von grobkolloiden in feinkolloide Gruppen und Kleinmoleküle (3) zerlegt werden. Diese lassen sich vom Standpunkt der Immunbiologie aus in 2 Stoffgruppen aufgliedern: in Wirkstoffe und in Ballaststoffe. Als Wirkstoffe seien u. a. Antigene, Agglutinine, Haemagglutinine und Antistoffe genannt. Ballaststoffe sind z. B. in Impfstoffen störende und oft biologisch giftig wirkende Substanzen, die Anaphylaxie und Serumkrankheiten hervorrufen. Über die Trennung von Ballaststoffen aus Fleckfieber-Eierimpfstoff wurde früher berichtet (4). Durch Adsorptionsdekantieren von ultradispergiertem Eierimpfstoff konnten, im Gegensatz zur Ultrafiltration, die bei der Immunisierung die antitoxischen und antiinfektiösen Komponenten auslösenden Substanzen frei von Ballaststoffen gewonnen werden.

Zu den bezeichneten drei kolloidchemischen Arbeitsgängen für die Zerteilung und Trennung von Wirk- und Ballaststoffen wird ein weiteres Verfahren mitgeteilt: „Die thermische Kapillaranalyse". Sie dient zur Isolierung und Anreicherung von Wirkstoffen aus ultradispergierten Gemischen, wobei zugleich eine völlige Trennung von den Ballaststoffen erreicht wird. Sie dient weiterhin zur Kennzeichnung bestimmter Stoffe und Stoffgemische, z. B. Lipoide, Wachse und Fette (5). Sie hat in bestimmten Fällen gegenüber der chromatographischen und Retentions-Analyse den

Vorteil, daß keine fremden, unerwünschten Chemikalien in die Substanzen gelangen und daß sich große Wirkstoffmengen gewinnen lassen.

Bekannt ist die Kapillaranalyse von Goppelsröder (6, 7), die bei Zimmertemperatur durchgeführt wird und für alle Stoffe, die bei 18—20° C in fester Phase vorliegen, nicht anwendbar war, z. B. für Lipoide, Fette, Wachse. Sie gestattet der festen Phase keine kapillare Wanderung. Die thermische Kapillaranalyse erfordert höhere Temperaturen als 20° C. Es finden solche Temperaturen Anwendung, bei denen die Dispersionsmittel, z. B. Wasser, Wachse, Fette, flüssig sind, kapillar wandern und die zerteilten Stoffe, Kolloide und Molekulardispersoide, mitnehmen. Die Temperatur hat Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Mehrstoffsysteme. Bei der thermischen Kapillaranalyse werden Hohlraum- oder Kapillarsysteme, z. B. Filtrierpapier, bei optimal angepaßter Temperatur im Thermostaten (Brutschrank, Trockenschrank) in das ultradispergierte Stoffgemenge eingehängt. Bei aufsteigender vertikaler Anordnung steigen Dispersionsmittel und disperse Anteile hoch. Je nach Moleküleigenschaften und Zustandsvariabeln besetzen gleiche Moleküle und Feinkolloide unter Durchwanderung anderer einen bestimmten Platz des Kapillarsystems. In besonderen Fällen kann man das Dispersionsmittel als flüssige Phase verdunsten lassen und erhält dadurch die sich voneinander isolierenden Feinkolloide und Amikronen auf dem kapillaren System als Trägerfolie angereichert in makromolekularer Form (8).

Auf diese Weise konnten aus Pflanzen (9) die Haemagglutinine Anti-O (10, 11), Anti-A (12, 13), Anti-B (14) zur Bestimmung der menschlichen Blutgruppen (15, 16) isoliert und angereichert werden. Die thermische Kapillaranalyse läßt sich auch mit der Elektrophorese verbinden. Durch die thermische Kapillaranalyse wurden die Makromoleküle von Wachsen und Fetten (17) durch charakteristische Steighöhen in bestimmten Zeiten im Kapillarsystem als reine Substanzen oder Gemenge analysiert.

Über weitere Ergebnisse bei Anwendung der thermischen Kapillaranalyse auf kolloide Systeme soll später berichtet werden.

Dem Herrn Hessischen Minister für Arbeit, Landwirtschaft und Wirtschaft sei für die Bereitstellung von Forschungsmitteln besonderer Dank ausgesprochen.

Literatur

1) Lauer, F. J., Z. Naturforsch. **3b**, 173 (1948).
2) Lauer, F. J., Z. Naturforsch. **3b**, 175 (1948).
3) Manegold, E., Grundriß der Kolloidkunde (Dresden 1949), S. 9 und 27ff.
4) Lauer, F. J., Z. Naturforsch. **3b**, 171—177 (1948).
5) Lauer, F. J., Fette und Seifen **54**, 626 (1952).
6) Goppelsröder, F., Kapillaranalyse (Basel 1907).
7) Goppelsröder, F., Kapillaranalyse (Dresden 1910).
8) Meyer, K. H. und H. Mark, Makromolekulare Chemie (Leipzig 1950).
9) Renkonen, K. O., Ann. Med. exp. Biol. fenn. **26**, 66 (1948) und **28**, 45 (1950)
10) Morgan, W. T. J. and M. B. R. Waddell, Br. J. Exp. Pathology **26**, 387 (1945).
11) Krüpe, M., Z. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie **107**, 450—464 (1950).
12) Aminoff, D., W. T. Morgan und W. M. Watkins, Biochemical Journal **46**, 4, 426—439 (1950).
13) Morgan, W. T. J. und W. M. Watkins, Br. J. Exp. Pathology **25**, 221 (1944).
14) Krüpe, M. und Ch. Braun, Naturw. **39**, 284 (1952).
15) Annison, E. F. und W. T. J. Morgan, Biochemical Journal **50**, 4, 460—472 (1952).
16) Krüpe, M. und E. Powilleit, Z. Hyg. **134**, 198 -211 (1952).
17) Lauer, F. J., Fette und Seifen **1953** (im Druck).

Bücherbesprechungen

Colloid Science. (Kolloid-Wissenschaft). Von H. R. Kruyt-Utrecht. Bd. 1, 389 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Amsterdam 1952, Elsevier Publishing Company.) Preis: geb. sh. 70.—.

Nun liegt auch der 1. Band des von H. R. Kruyt herausgegebenen Werkes „Colloid Science" vor. Während im 2. Band die lyophilen Kolloide, ganz besonders die makromolekularen Verbindungen, behandelt wurden, beschäftigt sich der vorliegende 1. Band mit der wesentlich spröderen Materie der lyophoben Kolloide. Auch er ist nicht das Werk nur eines Autors; H. R. Kruyt selber, G. H. Jonker sowie J. Th. G. Overbeek haben sich in die Aufgabe geteilt, von der freilich der Letzte den weitaus größten Teil bewältigt hat. J. Th. G. Overbeek schrieb alleine die Kapitel „Phänomenologie lyophober Systeme", „Elektrochemie der Doppelschichten", „Elektrokinetische Phänomene", „Wechselwirkung zwischen kolloiden Partikeln", „Kinetik der Flockung (Koagulation)", „Stabilität hydrophober Kolloide und Emulsionen" und „Rheologie lyophober Systeme", während H. R. Kruyt dem Buch eine umfassende, generelle Einleitung voranstellt und G. H. Jonker ein Kapitel „Optische Eigenschaften kolloider Lösungen" hinzufügt.

Das Buch ist außerordentlich geschickt aufgebaut, indem die beiden ersten Abschnitte, nämlich die große Einführung von H. R. Kruyt sowie das Kapitel, das sich mit den experimentellen Grundlagen der Chemie

und Physik lyophober Systeme auseinandersetzt (J. Th. G. Overbeek), dem Leser bereits einen ganz ausgezeichneten Überblick verschaffen, wobei — wie auch im 2. Band — die zwanglose Art der Darstellung des Stoffes dafür sorgt, daß die Schilderung stets lebendig bleibt. Freilich, die nach Beendigung der Durchsicht dieser Kapitel erzeugte Freude dürfte jedenfalls bei einem Leser, der mit der Kolloidwissenschaft erstmalig Bekanntschaft zu machen wünscht, ein wenig getrübt werden, wenn er die nun folgenden Abschnitte zu studieren sich anschickt. Die straffe, auf theoretischen Betrachtungen und Rechnungen aufbauende Behandlung der elektrischen Doppelschicht sowie der elektrokinetischen Eigenschaften lyophober Sole stellen einige Anforderungen; und diese strenge Behandlung der Materie wird eigentlich bis zum Schluß des Buches nirgends gelockert. Das ist sehr zu begrüßen; denn auf diese Weise dürfte auch bei denjenigen, die selbst heute noch immer die Kolloidchemie nicht als eine in sich geschlossene, exakte Wissenschaft ansehen möchten, der letzte Zweifel an der Bedeutung von Kolloidchemie und Kolloidphysik schwinden. Allerdings möchte man sich wünschen, daß in weiteren Auflagen des Werkes auch Kapitel hinzugefügt werden, die noch weit mehr das Chemische behandeln. Dadurch nämlich dürften die Kapitel theoretischen Inhaltes nur gewinnen und demjenigen mehr Anreiz zum Studium bieten, der sich mit der Kolloidik vertraut machen möchte und dem die theoretischen Erörterungen in so geballter Form möglicherweise ein wenig spröde erscheinen. Aber das soll keinesfalls eine ablehnende Kritik an dem Werk bedeuten, steht doch außer Zweifel, daß es bestens empfohlen werden muß und nur zu begrüßen ist!

W. Scheele (Hannover)

Copolymerization. Von T. Alfrey jr., J. J. Bohrer und H. Mark-New York. Band VIII der Reihe: High Polymers, X und 269 S. mit 77 Abb. und 41 Tabellen (New York 1952, Verlag: Interscience Publishers, Inc.). Preis: Dollar 6.80.

Die Untersuchung der Mischpolymerisation hat in den letzten 10 Jahren qualitativ und quantitativ die meisten Fortschritte, verglichen mit den anderen Teilgebieten der gesamten Polymerisationskinetik, erzielt — Fortschritte, die einen tieferen Einblick in den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen vermitteln und die von besonderer Bedeutung für die Praxis sind. — Indem die Verff. dieses Thema zum Inhalt einer eigenen geschlossenen Monographie machten, haben sie einem wirklichen Bedürfnis entsprochen.

Nach einem Überblick über die Kinetik der Mischpolymerisation nach dem Radikalkettenmechanismus (Ableitung der Mischpolymerisationsgleichung, experimentelle Bestimmung und praktische Bedeutung der Parameter r_1 und r_2 dieser Gleichung) behandeln die Verff. den Zusammenhang zwischen der Konstitution des Monomeren und seiner Reaktionsfähigkeit mit Radikalen (sterische Effekte, Resonanzstabilisierung und Polarität), geben eine Definition des Q-e-Schemas (von Price) und erörtern dessen Anwendungsbereich. Es folgt ein Kapitel über den Einfluß der Temperatur und des Reaktionsmediums (Block-, Lösungs-, Emulsions- und Perlpolymerisation) auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten r_1 und r_2. Auf die wachsende technische Bedeutung von Mehrstoffsystemen zur Herstellung von „tailor-made"-Polymerisaten wird hingewiesen und die Ableitung der Gleichungen für Dreistoffsysteme aufgezeigt. Die folgenden Kapitel behandeln den individuellen Aufbau von Mischpolymerisatketten, die Änderung der Mischpolymerisatzusammensetzung mit steigendem Umsatz, den Einfluß der Kettenübertragung, die Mischpolymerisation mit Divinylverbindungen (Vernetzung) bzw. mit 1,3-Dienen und den Effekt verschiedener Faktoren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Mischpolymerisationen, auf die Molekulargewichte und deren Verteilungsfunktionen. Ein ausführliches Kapitel ist der Mischpolymerisation nach dem kationischen bzw. anionischen Mechanismus gewidmet. Die vom praktischen Gesichtspunkt aus besonders wertvollen Erörterungen über den Einfluß der Mischkomponenten auf die physikalischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen hochpolymeren Systemen schließen das Buch ab.

Wegen des klaren und übersichtlichen Aufbaus und der erschöpfenden Behandlung aller mit der Mischpolymerisation zusammenhängenden Probleme wird dieses Buch für alle, die sich mit der Mischpolymerisation beschäftigen, von großem Nutzen sein.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie. Von Th. Lieser-Darmstadt. 188 Seiten mit 88 Abb. und 4 photographischen Tafeln. (Berlin-Nikolassee 1953, Gebr. Borntträger). Preis: geb. DM 36,—.

Es ist erstaunlich, mit welchem Geschick auf knappstem Raum in die zahlreichen Probleme der Zellulosechemie eingeführt wird. Dies gelingt nicht zuletzt durch eine vortreffliche Bebilderung, die den Text vielseitig ergänzt, wobei über der Veranschaulichung von Theorien auch methodische Probleme und apparative Fragen nicht vergessen werden. Es wiegt daher nicht allzu schwer und ist durch die gebotene Kürze verständlich, wenn da und dort bezüglich einer Besprechung mancher neuerer Arbeiten ein Wunsch offen bleibt, so z. B. bezüglich der Arbeiten über Kettenlängenverteilung von Haas oder der photochemischen Untersuchungen von Launer und Wilson, sowie Tichenor und Egerton. Aus den gegensätzlichen Auffassungen der verschiedenen Forschungsschulen versteht es der Verfasser den gemeinsamen Kern herauszuschälen und, soweit möglich, eine Synthese der getrennten Anschauungen herbeizuführen. Allerdings hat der Referent den Eindruck, daß hinsichtlich der Zahl der Grundmoleküle in der nativen Zellulose und Hydratzellulose die Staudingersche Auffassung weit mehr Allgemeingut geworden ist, als die vorsichtigen Gegenüberstellungen auf S. 213 und 222 erkennen lassen. Jedenfalls ist es dem Verfasser gelungen, das Ziel zu erreichen, durch seine Monographie der Zellulose eine im deutschen Sprachgebiet bestehende Lücke zu schließen und sowohl den Studierenden wie auch den an allgemeineren Fragen interessierten Chemikern eine höchst anregende Einführung in die Probleme der Zellulose und die hieraus hervorgehenden Probleme der Chemie der Hochpolymeren zu geben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lehrbuch der Textilchemie, einschließlich textilchemischer Technologie. Von H. Rath-Reutlingen. XI, 627 Seiten mit 227 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Der aus dem einschlägigen Schrifttum schon bekannte Verfasser hat eine sehr große und anerkennenswerte Arbeit geleistet, wobei er sich auch der Unterstützung zahlreicher Mitarbeiter erfreuen konnte, von denen viele ebenfalls in fachmännischen Kreisen gut bekannt sind. Das, was der Verf. im ersten Satz des Vorwortes verspricht, wird von diesem Werk erfüllt, nämlich die Darstellung des Gesamtgebietes der Textilchemie. Somit behandelt das Buch die Chemie aller Faserstoffe und der Farbstoffe, die Chemie der Färberei und der Druckerei, das Zustandekommen der Färbungen, die chemischen Vorgänge bei den verschiedenen Nachbehandlungen zur Erhöhung der Echtheit der Färbungen und der Drucke. Besondere Kapitel sind der

Chemie der Textilhilfsmittel und des Wassers und — sehr zu begrüßen, aber ein bißchen kurz — den Werkstoffen der Veredlungsmaschinen gewidmet. Jeder Fachmann wird sich über das in diesem Buch Gebotene freuen, da es solide praktische Erfahrung und die Beherrschung der Theorien beweist. — Allerdings sei auf einige störende Zugeständnisse an „die Praxis" hingewiesen, deren Ausmerzung dem Verf. entgangen ist: Man kann wohl, aber man soll nicht von „waschechten Farbstoffen" sprechen. Echt oder unecht kann nur die Färbung sein und diese verdankt ihre Entstehung immer dem Zusammenwirken von mindestens zwei Komponenten, der Faser und dem Farbstoff. Man kann auch Farbstoffe nicht „echter" machen, sondern immer nur ihre Färbungen. Aber man hört draußen in den Färbereien und Druckereien, ja selbst in den Farbstoff-Fabriken immer wieder solche falschen Sprechgewohnheiten. Zu diesen zählt auch der Gebrauch von Wörtern, wie Farbsalz, Farbanion (-kation) u. a., anstatt Farbstoffsalz, Farbstoffanion (-kation). Ferner sollte der Name des großen Organikers und Indigo-Chemikers, Adolf von Baeyer (jedenfalls nicht Bayer) richtig geschrieben werden. So findet man auf S. 256 und 257 „Bayer" einmal im Zusammenhang mit dem Indigo und einmal im Zusammenhang mit den neuen Phthalocyaninen. Dagegen ist es zu begrüßen, daß der Verf. — wenn ich nicht irre, als erster — den von A. Hintermaier, Angew. Chem. A. **60**, 158 (1948) und Kolloid-Z. **113**, 114 (1949) gemachten Vorschlag zur Nomenklatur aufgenommen und praktisch verwirklicht hat. Ebenso erfreulich ist auch die Vermeidung der unsinnigen Benennung „vollsynthetische" Fasern, so daß vielleicht doch noch auf weitere Verbesserungen dieser Art gehofft werden darf, wobei ich z. B. an die gedankenlosen Wörter „chemische Fasern, Chemiefasern" denke. — Ein Institut von der Bedeutung des Reutlinger Technikums, dessen Lehrkräfte innerhalb Jahresfrist zwei so beachtliche Bücher wie das vorliegende und dasjenige von Agster herausgebracht haben, ist wohl berufen, die Sprache des Textilkaufmanns nicht für fachwissenschaftliche Abhandlungen zu übernehmen.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

A. S. T. M. Standards on Textile materials. (Textil-Material-Standards der Amerikanischen Gesellschaft für Material-Prüfung.) 595 S. mit mehr. Abb. (Philadelphia 1951, American Society for Testing Materials.)

Das Buch hat etwa denselben Umfang wie der Jahrgang 1950. Völlig neu ist die Anordnung der einzelnen Kapitel; es wurden in zweckmäßiger Weise bisher getrennte mathematische Abschnitte vereinigt; ähnliches gilt für die analytischen Teile. Neu ist der Abschnitt über Scheuerprüfung von Geweben mit ausführlicher Besprechung der Geräte und Gerätehandhabung (S.153). Auch der Abschnitt über Viskositätsmessungen an Lösungen von Zellulosefasern hat bei der Überarbeitung eine erhebliche Erweiterung erfahren, besonders hinsichtlich der Vorschriften über die Abmessungen der Viskosimeter und der Verfahrensvorschrift beim Auflösen unter Luftausschluß; neu eingefügt sind auch die Vorschriften betr. Nitrierung, Auflösung der Zellulosenitrate und deren Viskositätsmessung. Überarbeitet wurden unter anderem die Methoden für Asbestgarnprüfung S. 215 und für Filzprüfung S. 481. Es existiert immer noch kein ähnlich umfassendes gleichartiges Werk.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

ASTM Standards on Textile Materials 1952 (Textilmaterialien-Standards 1952) American Society for Testing Materials. 660 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Philadelphia 1952, ASTM.) Preis: Dollar 5.—.

Der Umfang ist gegenüber dem Vorjahr um 10% vermehrt. Eine Ausgestaltung bzw. Abänderung haben unter anderem erfahren: die quantitativen Bestimmungsmethoden für kleine Mengen Mangan und Kupfer, die Vorschriften für Reißprüfgeräte (es wird die schon vor vielen Jahren von Prof. Sommer und Dr. Böhringer empfohlene Einhaltung einer Reißdauer von 20 sec vorgeschlagen), der Abschnitt über Bestimmung des Reinwollegehalts in der fetthaltigen Wolle, der Abschnitt über Toleranzen für Acetat endlos. Neu eingeschoben ist u. a. der (als Vorschlag gebrachte) Abschnitt über die Probenahme von Baumwollfasern und derjenigen über die Toleranzen für Nylon endlos. Von besonderem Interesse sind zwei dem Jahrgang 1952 angefügte Abhandlungen über statistische Probleme: R. R. Jones, „Eine Anwendung der Statistik für die Qualitätsprüfung in der Textilindustrie", in der gezeigt wird, wie man rasch über die Brauchbarkeit von Rohmaterial an Hand von textilen Messungen an gezogenen Mustern entscheiden kann, und Th. F. Evans, „Statistische Überlegungen bei der Faserforschung", worin dargelegt wird, wie mit einer minimalen Anzahl von Messungen eine möglichst große Anzahl von Einflüssen untersucht werden kann.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Chemistry and Biology of Proteins. (Chemie und Biologie der Proteine). Von F. Haurowitz-Universität Indiana, 374 S. mit 52 Abb. (New York 1950, Academic Press Inc., Publishers). Preis: Dollar 6.00.

Auf Grund seiner großen experimentellen Erfahrung ist es dem Autor gelungen, die wesentlichsten Ergebnisse der biochemischen Eiweißforschung aus dem in den letzten zehn Jahren stark angeschwollenen Schrifttums in einem nicht allzu umfangreichen Lehrbuch klar und übersichtlich zusammenzustellen. Sein Buch ist eine wertvolle Ergänzung der "Advances of Protein Chemistry" und des aus dem Jahr 1943 stammenden klassischen Werkes "Proteins, Amino Acids and Peptides" von Cohn und Edsall.

In den ersten Abschnitten wird der Leser mit bewährten Methoden der Reinigung und Bestimmung von Eiweißkörpern vertraut gemacht, wobei sowohl die chemischen Abbaumethoden wie die neuesten physikalischen Verfahren zur Charakterisierung von Form und Größe der Proteinmolekeln berücksichtigt werden. Hierdurch wird das Verständnis für die folgenden Beiträge über die Hydration und das Strukturproblem erleichtert.

In den speziellen Kapiteln werden die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit sämtlicher in der Natur vorkommenden löslichen und unlöslichen Eiweißkörper erläutert. Ein systematisch geordneter Bericht über „konjugierte Proteine" leitet über zu den für den Biochemiker wichtigen Erörterungen der Proteine mit Ferment-, Hormon- und Toxinaktivität. Den Höhepunkt des Buches dürften die Abschnitte über die immunologischen Reaktionen der Proteine und die Proteinsynthese (unter Berücksichtigung des Amino- und Nukleinsäurestoffwechsels, sowie des Virusproblems) darstellen, weil durch sie noch recht unübersichtliche aber zukunftsreiche Teilgebiete der Proteinforschung in bisher noch nicht erreichter Klarheit abgehandelt werden.

Das Buch gibt viele wertvolle Anregungen und erleichtert den Start wissenschaftlicher Arbeiten durch Anführung einer ungewöhnlich großen Zahl (etwa 1500) von Literaturbelegen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

The Biology of human starvation. (Die Biologie des Hungerns beim Menschen). Von A. Keys, J. Brožek, A. Henschel, O. Mickelsen, H. Longstreet Taylor. 2 Bände, 1385 Seiten (Minneapolis 1950, University of Minnesota Press). Preis: Dollar 36.—

Das umfangreiche 2bändige Werk von Keys und Mitarbeitern über die Biologie der Unterernährung beim Menschen ist im wesentlichen ein Bericht über das „Minnesota-Experiment", das in den Jahren 1944/45 im „Laboratory of physiological hygiene" an der Universität Minnesota, U. S. A. an 36 sorgfältig ausgewählten freiwilligen männlichen Versuchspersonen durchgeführt wurde. Der Versuch dauerte von November 1944 bis Oktober 1945 und bestand in einer Kontroll-Periode von 12 Wochen, einer Periode der Unterernährung von 24 Wochen und einer 12 Wochen währenden Erholungsphase. Er wurde ergänzt durch fortlaufende Beobachtung der weiteren Entwicklung der Erholung bei einem Teil der Versuchspersonen über weitere 8 bis 12 Monate. Es ist der umfangreichste und langdauerndste Ernährungsversuch, der bisher an einer Personengruppe durchgeführt wurde. In den beiden Bänden ist auf 1385 Seiten der vollständige Bericht über alle Einzelheiten des Verlaufs vorgelegt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Geschichte der Unterernährung, besonders mit den bis 1950 vorliegenden Veröffentlichungen über Unterernährung während des 2. Weltkrieges in den von Deutschland bzw. Japan besetzten Gebieten und den Konzentrations- und Gefangenenlagern dieser beiden Mächte, ausführlich mit dem Ernährungsversuch, den Benedict mit seinen Mitarbeitern 1919 im Carnegie-Institut an 24 Personen durchführte, und der in mancher Beziehung als ein Vorläufer und Muster des Minnesota-Versuchs zu betrachten ist, dessen Plan und allgemeine Anlage im 4. Kapitel dargelegt wird. In elf weiteren Kapiteln werden die morphologischen Veränderungen während der Unterernährung und der Wiederauffütterung behandelt, in neun Kapiteln die Veränderungen des Stoffwechsels, in weiteren elf Kapiteln die Störungen der Organfunktionen.

Ein Abschnitt von sieben Kapiteln ist den psychischen Veränderungen während des Hungerns gewidmet, die mit großer Sorgfalt und möglichster Objektivierung studiert wurden. Ein besonderer Abschnitt ist speziellen Fragen gewidmet, so dem Problem des Hungerödems, der Anfälligkeit für Infektionskrankheiten, besonders Tuberkulose, und der Wiederauffütterung. Im Hinblick auf das Hungerödem werden die Veränderungen im kolloidosmotischen Druck der Serumproteine bei Unterernährung und ihre Rolle beim Zustandekommen dieser Ödeme ausführlich diskutiert.

Im Anhang werden die Methoden angegeben, mit denen die verschiedenen Veränderungen untersucht und ausgewertet wurden, ferner auf zahlreichen Tabellen die Einzelwerte der verschiedenen Untersuchungen, endlich die während des 2. Weltkrieges in den oben erwähnten Gebieten ausgegebenen unterwertigen Rationen, soweit Angehörige der alliierten Truppen oder alliierter Zivilbevölkerung ihre Opfer waren. Die Beobachtungen über die Unterernährung bei der deutschen Zivilbevölkerung in den Jahren vor und vor allem nach Kriegsende sind nicht berücksichtigt. Ein Literaturverzeichnis von 86 Seiten beschließt das Werk.

Der Wert des Werkes entspricht der Einmaligkeit eines über ein Jahr laufenden, in jeder Beziehung geplanten, kontrollierten und ausgewerteten Ernährungsversuchs mit unzureichender Kost und anschließender Wiederauffütterung an einer Versuchsgruppe von 36 Personen. Die in der Literatur mitgeteilten Untersuchungen an „unfreiwilligen" Opfern der Unterernährung leiden ja nahezu immer daran, daß die Vergleichswerte für dieselben Individuen aus gesunden Tagen fehlen, sowie daran, daß es immer nur einzelne spezielle Fragen sind, die der betreffende Autor aus dem komplexen Erscheinungsbild herausgeschnitten hat. Hier vereinigte sich ein Stab von zahlreichen Wissenschaftlern, um jeder einzelnen der vielfältigen Erscheinungen der Unterernährung an denselben Versuchspersonen nachzugehen. Besonders wertvoll ist es, daß nicht einfach die abgeleiteten Ergebnisse, sondern weitgehend das experimentelle Material selbst mit genauer Darlegung seiner Auswertung geboten wird.

E. Schütte (Berlin-Dahlem)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Staverman, A. J.-Delft, **Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf Membranvorgänge.** (Trans. Far. Soc. **48**, 176, 1952). (9 S.)

Die Anwendung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen auf spezielle Membranvorgänge ist von Mazur und Overbeek, Rec. trav. chim. **70**, 83 (1951) bezüglich der elektrokinetischen Erscheinungen, durch Staverman ebenda **70**, 344 (1951), referiert Kolloid-Z. **127**, 46, (1952), bezüglich der Osmose erfolgt, während sich die Behandlung des Diffusionspotentials durch Wiebenga, Rec. trav. chim. **65**, 273, (1946) ohne weiteres auf Membranen übertragen läßt. Verf. will diese drei Arten von Membranprozessen von einem Standpunkt aus behandeln und zeigen, welche Beziehungen zwischen den sie beschreibenden experimentellen Konstanten bestehen. Die Wirkung einer Membran in einem System mit n Komponenten wird durch $1/2 \cdot n\,(n+1)$ phänomenologische Koeffizienten der Thermodynamik irreversibler Vorgänge beschrieben, die sich aus Messungen der Überführungszahlen, der Membranpotentiale und der elektrokinetischen Konstanten bestimmen lassen. Der Zusammenhang zwischen diesen experimentellen Konstanten und jenen phänomenologischen Koeffizienten wird gegeben. Einige der Zusammenhänge, wie z. B. Nernsts Diffusionspotentialgleichung sowie Beziehungen zwischen den elektrokinetischen Konstanten, waren schon früher durch quasithermodynamische oder Modellbetrachtungen abgeleitet worden, vgl. z. B. G. Schmid, Z. Elektrochem. **54**, 424, 1950, referiert Kolloid-Z. **124**, 48 (1951). Daneben ergeben sich auch einige neue Beziehungen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Slabaugh, W. H.-Manhattan, Kansas, **Die Neutralisationswärme von Wasserstoff-Bentonit.** (Journ. Am. Chem. Soc. **74**, 4462, 1952). (2 S.)

Bei der kalorimetrischen Bestimmung der Neutralisationswärme von elektrodialysiertem bzw. mit Amberlit IR ausgetauschtem H-Bentonit (Wyoming) ergibt sich, daß die bei fortschreitender Neutralisation des H-Bentonites mit NaOH entstehenden Kurvenzüge zwischen Neutralisationswärme und NaOH-Verbrauch bei beiden H-Bentoniten verschieden sind. Elektrodialysierter H-Bentonit verbraucht weniger NaOH als mit Amberlit ausgetauschter. Als weitere Besonderheit zeigt sich, daß die jeweiligen Kurvenzüge für frischen und 60 Tage gealterten Bentonit eine Art Hysteresisschleife aufweisen. Verf. führt die Erklärung dieser Erscheinung auf eine Wanderung eines Teiles der H-Ionen

während der Alterung von der Kationen-Adsorptionsschicht nach dem Inneren der Mizelle zu zurück.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Park, G. S.-Maidenhead (England), **Die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von Methylenchlorid in Polystyrol mit einer stationären Methode.** (Trans. Far. Soc. **48**, 11, 1952). (10 S.)
Es wird eine Apparatur zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Polymerenfilmen für Lösungsmitteldampf beschrieben. Permeabilitäten und Gleichgewichtskonzentrationen für Methylenchlorid in Polystyrol bei verschiedenen Dampfdrucken des Methylenchlorids werden angegeben. Durch die Auftragung der stationären Permeationsgeschwindigkeit gegen die Methylenchloridkonzentration läßt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen. Es ergeben sich höhere Werte gegenüber der Bestimmung mit nicht stationären Methoden, z. B. der Sorptionsgeschwindigkeit. Die möglichen Ursachen der Abweichungen werden besprochen.
E. Krücke (Marburg/L.)

Prager, S. und Long, F. A.-Ithaca, New York (USA), **Diffusion von Kohlenwasserstoffen in Polyisobutylen.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4072, 1951). ($3^3/_4$ S.)
Die Diffusionskoeffizienten von 6 Kohlenwasserstoffen (Propan, n-Butan, n-Pentan, Isopentan und Neopentan) in Polyisobutylen werden berechnet aus Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit bei 35°. Sie nehmen sämtlich exponentiell mit zunehmender Konzentration des Kohlenwasserstoffs im Polyisobutylen zu (vgl. G. S. Park, Trans. Far. Soc. **46**, 684, 1950). Durch zunehmende Verzweigung und Größe der diffundierenden Molekel wird der Diffusionskoeffizient verringert. Die Resultate lassen sich auf Grund der Eyringschen Löchertheorie der Diffusion deuten.
E. Krücke (Marburg/L.)

Longsworth, L. G., New York, **Messung der Diffusion in wäßrigen Lösungen von Aminosäuren, Peptiden und Zuckern bei 1° C.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 4155, 1952). ($4^2/_3$ S.)
Die Diffusionsversuche werden mit der Rayleighschen Interferenzmethode mit vertikal gestelltem Doppelspalt (s. z. B. H. Rögener, Kolloid-Z. **118**, 10, 1950) durchgeführt, bei der die in einer Tiseliuszelle erzeugte Grenzfläche mittels einer Kapillaren geschärft wird (Verfahren von Kahn und Polson), so daß sich der Diffusionskoeffizient mit sehr hoher Genauigkeit bestimmen läßt ($\pm$ 0,1%). In Fortsetzung einer Arbeit von A. Polson, referiert Kolloid-Z. **122**, 116, 1951, wird ein außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Stokes-Einsteinschen Gesetzes für kleine Molekeln bestehender empirischer Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht bzw. Diffusionskoeffizient und Molvolumen abgeleitet und an den Messungen geprüft.
E. Krücke (Marburg/L.)

d) Organische Chemie

Piskur, M. M.-Illinois, **Jahresbericht über die Literatur der Fette, Öle und Seifen.** I. und II. (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 136 u. 180, 1952). (Zus. 30 S.)
In fortlaufendem Text, verteilt auf die im April und Mai 1952 erschienenen Hefte der Zeitschrift, bringt der alljährliche Bericht des Literature Review Committee's der American Oil Chemists' Society eine Übersicht über Fette, Öle und Seifen betreffende Veröffentlichungen. Eine Fülle eingestreuter Literatur- und Patenthinweise eröffnen den Zugang zu den Quellen, wobei der gesamte Stoff in 7 Kapitel eingeteilt ist.
L. Hock (Marburg/L.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gyani, B. P. und A. B. P. Sinha-Patna, **Sorption von Wasserdampf durch Aluminiumoxyd-Gel.** (Journ. Indian Chem. Soc. **29**, 582, 1952). (6 S.)
Von einem bei 70° getrockneten $Al(OH)_3$-Gel (Al-Sulfat, gefällt mit Ammoniak in der Siedehitze, heiß gewaschen) wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei — 3,5°, 0°, 10°, 15° und 25° aufgenommen, woraus die Wärmetönungen der Adsorption und Desorption und die entsprechenden Änderungen der Entropie berechnet wurden. Verff. finden, daß die thermochemischen Daten nicht in Übereinstimmung stehen mit den bisher geltenden Anschauungen über hysteretische Erscheinungen und geben eine auf Molekelorientierung innerhalb der sorbierten Phase begründete Erklärung.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Oberflächeneigenschaften

Rose, H. E.-London, **Die Durchdringungsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche: Ein Korrektionsfaktor.** (Journ. appl. Chem. **2**, 511, 1952). ($9^1/_2$ S.)
Verf. entwickelt einen Korrektionsfaktor, der die Bestimmung der spezifischen Oberfläche pulverförmiger Körper nach der Gleichung von P. C. Carman (Trans. Instn. Chem. Engrs. London **15**, 150, 1937) weitgehend unabhängig von gewissen kapillaren Einflüssen bei der Bestimmung mittels der Durchdringungsmethode (permeability method) macht. An einer Reihe von Beispielen (Zement, Gips, Kaolin, Flint, TiO_2, Graphit usw.) wird gezeigt, daß die derart korrigierten Werte gut mit den nach der Photo-Extinktionsmethode erhaltenen übereinstimmen.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Herzfeld, K. F. und S. G. Reed jr.-Washington, **Der Begriff der freien Oberflächenenergie bei kleinsten Teilchen.** (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 308, 1952). (3 S.)
Im thermodynamischen Gleichgewicht eines Dampfes sind neben Einfachmolekülen auch Komplexe aus $n = 2,3,..$ Molekülen vorhanden. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Konzentration C_1 der Einfachmoleküle bzw. ihr Partialdruck $p_1 = C_1 kT$ proportional der n-ten Wurzel aus der Konzentration C_n der Komplexe aus n Molekülen. Hieraus folgern die Verfasser, daß weder der Dampfdruck noch die freie Oberflächenenergie σ eines kleinen Tröpfchens thermodynamisch definierbar ist. Durch die chemischen Potentiale $\mu_n = f_n + kT \cdot ln C_n$ ($n = 2, 3,.. \infty$) ausgedrückt lautet die Gleichgewichtsbedingung $\mu_n = n \cdot \mu_1$ bzw. für zwei aufeinanderfolgende Tropfengrößen $\mu_n = \mu_1 + \mu_{n-1}$ oder umgeformt

$$ln\,(p_1/p_\infty) = ln\,(C_n/C_{n-1}) + (1/kT) \cdot (f_n - f_{n-1} - \mu_\infty) \qquad [1]$$

Dagegen enthält die Thomson-Gibbssche Gleichung für die Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen kein Konzentrationsglied:

$$ln\,(p_1/p_\infty) = 2\,\sigma m/\varrho kTr. \qquad [2]$$

(m = Molekülmasse, ϱ = Dichte, r = Radius des Tröpfchens). Um die beiden Gleichungen miteinander verträglich zu machen, legen die Verfasser „künstlich"

$C_n = C_{n-1}$ fest. Durch Gleichsetzen der rechten Seiten von [1] und [2] wird sodann eine „wirksame freie Oberflächenenergie" σ_n definiert. Schließlich wird für Stickstoffkomplexe der Größen $n = 2$ bis $n = 8$ und $T = 29$ sowie $T = 38{,}6°\ K$ der Ausdruck $ln\,(p_1/p_\infty)$ einmal molekularstatistisch aus der Gl. [1] — ohne Konzentrationsglied —, das andere Mal aus der Thomson-Gibbsschen Gleichung [2] unter Verwendung makroskopischer σ-Werte numerisch berechnet. Die Übereinstimmung wird als erstaunlich gut bezeichnet.

K. Neumann (Gießen)

d) Heterogene Katalyse

Boudart, M.-Princeton, N. J. (USA), **Das chemische Potential der Elektronen bei chemischer Adsorption und Katalyse.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1531, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Das chemische Potential der Elektronen eines Halbleiters ändert sich mit der Temperatur und der Konzentration der Verunreinigungen. Diese Änderung ist wesentlich für die Oberflächeneigenschaften von Halbleitern bei Adsorption und Katalyse. Auf Grund eines einfachen Modells der Katalysatoroberfläche läßt sich die „induzierte" Heterogenität, insbesondere die dadurch sich ergebende Änderung der differentiellen Adsorptionswärme qualitativ deuten. Aktive Zentren sind nach diesem Modell zwar noch notwendig, dagegen wird ihre genaue Lokalisierung überflüssig. Adsorptions- oder Isotopenaustauschversuche können nur dann zur Deutung des Mechanismus eines katalytischen Prozesses herangezogen werden, wenn die Versuchsbedingungen einander in allen Einzelheiten völlig entsprechen.

E. Krücke (Marburg/L.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Jeofrey, S. S. A. und A. K. Bhattacharya-Agra, **Studien über die Sol-Gel-Umwandlung der Ferro- und Ferricyanide einiger Metalle. Teil I und II.** (Journ. Indian Chem. Soc. **29**, 511 und 626, 1952). (12 S.)

Da sich die Kenntnis der Sol-Gel-Umwandlungen meist nur auf die Hydroxyde höherwertiger Metalle und auf Verbindungen mit höherwertigen Komplexen (Borate, Wolframate, Molybdate usw.) beschränkt, untersuchen Verff. Zinkferro- und -ferricyanid bezüglich der Stabilität, Viskosität und der elektrischen Leitfähigkeit während der Umwandlung. Das stabilste Gel entsteht bei einem Molverhältnis $ZnSO_4{:}K_4Fe\,(CN)_6 = 1{:}0{,}8$, unbeschadet der Reihenfolge der Mischung. Die Leitfähigkeit-Zeit-Kurve fällt bis zu einem breiten Minimum, bei dem die Gelbildung vollständig ist, und steigt dann stufenweise wieder zum Ausgangswert an, zeigt also eine Anzahl stabiler Phasen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bryant, K. C. und S. Baxter-Ruabon, N. Wales **Kieselsäure-Sole.** I. Die Titration der Kieselsäure-Sole. II. Stabilitätsbedingungen. III. Beschleunigte Gelbildung und Teilchengröße. (Journ. Chem. Soc. **1952**, 3017). (10 S.)

I. An drei hauptsächlich durch ihre Teilchengröße auf Grund verschiedener Darstellungsmethoden unterschiedlichen alkalischen SiO_2-Solen wird gezeigt, daß bei der Titration mit verschiedenen Säuren ein Einfluß der Säureanionen nicht vorhanden ist. Steigende Elektrolytkonzentration (NaCl) verschiebt das p_H der SiO_2-Sole nach niederen Werten. Bei gegebener Elektrolyt-Konzentration wird die p_H-Verschiebung mit fallendem $SiO_2{:}Na_2O$-Verhältnis geringer und ist zu vernachlässigen, wenn dieses Verhältnis etwa 10 beträgt. Abnehmende Teilchengröße drückt das p_H des Sols ebenfalls. Wieder ist bei einem $SiO_2{:}Na_2O$-Verhältnis von etwa 10 die p_H-Verschiebung bedeutungslos.

II. Während das p_H eines SiO_2-Sols eine Funktion von Teilchengröße und Elektrolytgehalt ist, aber auch mit der Zeit veränderlich sein kann, ist der titrierbare Alkaligehalt (T_R) des Sols unabhängig von diesen Faktoren. Die Stabilitäts-T_R-Kurve (Stabilität, ausgedrückt durch die zur Gelbildung erforderliche Zeit) zeigt ein Minimum bei niederen Elektrolytgehalten, während bei hohen Elektrolytgehalten die Stabilität kontinuierlich mit fallendem T_R abnimmt.

III. Für die durch Elektrolyte und Nichtelektrolyte beschleunigte Gelbildung ist die Dielektrizitätskonstante (ε) des Nichtelektrolyten bedeutungsvoll. Für NaCl/Äthylalkohol ist die aus ε und log [NaCl] sich ergebende Kurve eine Gerade, jedoch nicht für höhere Alkohole oder Dioxan. Ohne Einfluß ist die Natur des Anions der Elektrolyte; dagegen steigt die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Wertigkeit des Kations an. Die Gegenwart freier Mineralsäuren wirkt in gleicher Weise wie eine Erhöhung der Nichtelektrolyt-Konzentration, d. h. stabilisierend. — In allen drei Arbeiten wird zur qualitativen Erklärung der Erscheinungen die Löslichkeit der SiO_2-Teilchen bei gegebenem p_H, die Anzahl der verfügbaren $[\,\vdots SiO]^-$ bzw. $[\,\vdots Si \cdot OH]$-Gruppen und die Kationenadsorption herangezogen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Neogy, R. K. und B. N. Ghosh-Kalkutta, **Studien über die Viskosität von Emulsionen.** (Journ. Indian Chem. Soc. **29**, 573, 1952). (9 S.)

Mittels eines Rotationsviskosimeters werden die Viskositäten von mit kationischen Seifen (Cetylammonium-, Cetylpyridiniumsalze) stabilisierten Xylol-Wasser-Emulsionen und von [Mg-Oleat/Wasser]-Xylol-Emulsionen bei 30° untersucht. Die erhaltenen Werte stimmen bei den Öl-Wasser-Emulsionen gut mit den von Sibree (Trans. Faraday Soc. **26**, 26, 1930; **27**, 161, 1931) und Richardson (Kolloid-Z. **65**, 32, 1933) überein, während sich die Viskositäten der Wasser-Öl-Emulsionen besser mit einer modifizierten Gleichung von Richardson errechnen lassen. Verff. schließen hieraus, daß Phasenumkehrungen in Emulsionen von einem schroffen Viskositätswechsel begleitet sind.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ghos, J. C. und B. P. Gyani-Patna, **Viskosität von isoelektrischen Gelatine-Lösungen.** (Journ. Indian Chem. Soc. **29**, 615, 1952). (5 S.)

Mittels eines modifizierten Scarpa-Viskosimeters (Farrow, Journ. Chem. Soc. **101**, 347, 1912) wird die Viskosität isoelektrischer Gelatinelösungen unter alternierenden Bedingungen von Konzentration, Temperatur und Ansaughöhe im Viskosimeter gemessen. Während die letztere keinen Einfluß zeigte, erweist sich der Temperaturkoeffizient der Viskosität als negativ; er steigt mit zunehmender Konzentration und sinkt mit steigender Temperatur. Für die beobachtete hohe Viskosität werden Hydratation und Struktureffekte verantwortlich gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ulmann, M.-Berlin-Dahlem, **Zur Kenntnis der Amylose der Kartoffelstärke.** (Chromatographische Untersuchungen.) (Makromol. Chem. **9**, 76, 1952). (17 S.)

Auf Aluminiumoxydsäulen mit von oben nach unten abfallendem p_H werden mit KJ-J-Lösungen Chromato-

gramme verschieden isolierter Kartoffelstärken hergestellt. Es zeigt sich, daß der durch die hellblaue Farbe gekennzeichnete Amyloseteil sich in verschiedene Anteile aufspalten läßt, deren Mengenverhältnisse von der Herkunftsweise des Präparates abhängig sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hoffmann, O. A., **Die Wirkung von Elektrolytzugabe auf die weitdimensionale Brechung durch X-Strahlen bei einigen kolloiden Elektrolyten.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 421, 1950). Es wurde die Einwirkung der Zugabe von einfachen Elektrolyten zu mäßig konzentrierten Lösungen von kolloiden Elektrolyten, insbesondere Kaliumlaureat und Cetylpyridiniumchlorid, auf deren weitstreckige Brechungsbilder bei der Bestrahlung mit X-Strahlen untersucht. Durch die Zugabe geringerer Mengen Kochsalzlösung wurde der genannte Effekt verringert; ein Überschuß jedoch ergab die gegenteilige Wirkung.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Elastomere und Weichmacher

Pinner, S. H.-Brooklyn, **Die Mischpolymerisation.** (Rev. gén. Caoutchouc **29**, 653, 1952). ($6^3/_4$ S.)

Zusammenfassender Überblick über den augenblicklichen Stand der Theorie der Mischpolymerisation (relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten r_1 und r_2, Q-e-Schema) und die daraus ableitbaren Folgerungen für die Praxis. Einige Probleme, die durch Mischpolymerisation bereits gelöst wurden und sich möglicherweise noch verwirklichen lassen, werden aufgezeigt. (Diese Veröffentlichung bezieht sich auf das Buch „Copolymerization" von Alfrey, Bohrer und Mark).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VI. Hochpolymere Stoffe

c) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Staudinger, H. und M. Häberle-Freiburg i. Br., **Über Polyvinylazetylazetate. 365. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.** (Angew. Chem. **64**, 532, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Bei der Untersuchung von Polyvinylazetylazetat (PVAA) stellten Verff. fest, daß die Polymeruneinheitlichkeit (verschiedenartiger Bau) des zugrundeliegenden Polyvinylalkohols (PVAlk.) das Verhalten des daraus erhaltenen PVAA wesentlich beeinflußt. — PVAA wurde durch Einwirkung von Diketen auf PVAlk. hergestellt. Es ist eine zähe Masse mit relativ niedrigem Erweichungspunkt und geht nach dem Auftrocknen seiner Lösung in einen schwer löslichen Zustand über. Hierbei können aber keine Hauptvalenzvernetzungen vorliegen, da es in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Magnesiumperchlorat wieder löslich ist. Dagegen geht PVAA in Tetrahydrofuranlösung in Gegenwart basischer Katalysatoren (Triäthylamin) in vernetzte, vollkommen unlösliche Produkte über. Die Vernetzungsdauer hängt von der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials PVAlk. ab. Katalytisch mit Wasserstoff und Platin reduzierter PVAlk. ergibt ein gegen Vernetzung beständigeres PVAA als unbehandelter PVAlk. Hierfür wird eine Kondensation von aus dem PVAlk. stammenden Aldehydendgruppen mit Azetylazetatgruppen anderer Ketten verantwortlich gemacht. Durch Einwirkung von NH_3 wurde PVAA in lösliches Polyvinylaminokrotonat verwandelt. Je 2 Mol Methylvinylketon pro Mol Azetylazetatgruppen des in Tetrahydrofuran gelösten PVAA lassen sich in Gegenwart von Natriumäthylat an die CH_2-Gruppe der Seitenketten addieren; diese Reaktion verläuft polymeranalog, wie durch osmotische Molekulargewichtsbestimmung nachgewiesen werden konnte.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Jacobi, B.-Marl, Krs. Recklinghausen, **Zur Kolloidchemie der Emulsionspolymerisation.** (Angew. Chem. **64**, 539, 1952). (5 S.)

Verf. berichtet über eigene Arbeiten, besonders an Vinylchlorid, die zur Aufklärung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation beitragen. Unter Zugrundelegung der Theorie von Fikentscher, der den Ort der Polymerisation in die wäßrige Phase, also nicht in das dispergierte Monomerentröpfchen, verlegt, wird bei der kontinuierlichen Vinylchloridpolymerisation das Wachstum der Kolloidteilchen und die Änderung der Oberflächenspannung der Emulsion im Verlauf der Polymerisation verfolgt. (Für die Bestimmung der inneren Oberfläche der Emulsion wird eine einfache Methode — Adsorptionstitration — angegeben.) Die experimentellen Befunde über den Zusammenhang zwischen Emulgatoradsorption und Teilchenwachstum führen zur Diskussion der Theorie der Emulsionspolymerisation von Harkins (J. Polymer Sci. **5**, 217, 1950), der annimmt, daß die in der wäßrigen Phase gebildeten Polymerkeime in die von Monomerem gequollenen und von Emulgator dispergierten Polymerteilchen diffundieren und dort auspolymerisieren. Es wird gezeigt, daß beim Vinylchlorid die Keimbildung und das Wachsen bis zum fertigen Polymermolekül innerhalb der wäßrigen Phase vor sich geht und daß die zur Bildung eines Makromoleküls erforderlichen Monomerenmoleküle an die wachsende Kette herandiffundieren müssen, so daß die absolute Wachstumsgeschwindigkeit der Kette höchstens die Größenordnung der betreffenden Diffusionszeit haben kann. Die Auswertung der Befunde führt ferner zur technischen Herstellung stabiler Emulsionen bestimmter mittlerer Teilchengröße (Primär- und Sekundärpolymerisation). Analog hinsichtlich der beschriebenen Erscheinungen verhalten sich Akrylester und Styrol, nicht aber Butadien und Monomerenmischungen aus Butadien und einer 2. Komponente. (Bei den Untersuchungen wurden als Emulgatoren Aryl- und Alkylsulfonate der C_{12}-C_{16}-Reihe verwendet.)

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schulz, G. und G. Müller-Frankfurt a. M.-Höchst, **Polyvinylbutyral.** (Kunststoffe **42**, 298, 1952). (3 S.)

Entwicklung, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Polyvinylbutyral.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Greth, A.-Wiesbaden-Biebrich, **Kunststoff-Rohstoffe. Härtbare Phenol- und Amidharze. Preßmassen, Kleb-, Kitt- und Gießmassen, Bindemittel und Lacke.** (Kunststoffe **42**, 291, 1952). (5 S.)

Übersicht über die Anwendungsgebiete von härtbaren Phenol-, Äthoxylin- und Amidharzen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Kollek, L.-Ludwigshafen a. Rh., **Entwicklungsprobleme der deutschen Kunststoff-Industrie.** (Kunststoffe **42**, 282, 1952). (5 S.)

Nach einem kurzen geschichtlichen Rückblick werden die gegenwärtigen Entwicklungsprobleme der deutschen Kunststoffindustrie (Forschungsintensivierung, Nachwuchsförderung. industrieller Ausbau und Werbung) erörtert.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Höchtlen, A.-Leverkusen, **Fortschritte in der Chemie und Verarbeitung der Polyurethane. 10. Mitt. über Polyurethane.** (Kunststoffe **42**, 303, 1952). (8 S.)

Verf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die wesentlichen neueren Erkenntnisse in der Chemie und Verarbeitung auf dem Polyurethangebiet, das Kunststoffe (Polyurethan-U-Marken, Vulcollan, Moltopren), Klebstoffe und Produkte zum Oberflächenschutz bzw. -veredlung umfaßt. Die für diese verschiedenen Anwendungsgebiete im Handel befindlichen Desmodur- und Desmophen-Marken werden kurz besprochen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Berger, H.-Ludwigshafen a. Rh., **Weichmacher für Kunststoffe.** (Kunststoffe **42**, 324, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Kurzer Überblick über die in der Kunststoffindustrie verwendeten Weichmachertypen und Weichmacher-Streckungsmittel; ferner einige Bemerkungen zur Normung, Prüfung und Definition wichtiger Begriffe. (Zusammenstellung von 48 handelsüblichen Weichmachern und deren Eigenschaftswerte).

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Hultzsch, K.-Wiesbaden-Biebrich, **Über Zusammenhänge und Abgrenzungen bei Polyreaktionen.** (Kunststoffe **42**, 385, 1952) (6 S.)

Im Anschluß an eine Betrachtung über das Phänomen der Härtbarkeit von Phenolalkoholen und Phenolharz-Resolen („Eigenhärtung") bzw. von Phenolen und Phenolharzen mit Hexamethylentetramin („indirekte Härtung") werden die verschiedenartigen Polyreaktionen (Polykondensation, Polyaddition und Polymerisation) hinsichtlich Wesen, Zusammenhang und Abgrenzung erörtert, wobei ein allgemeines Einteilungsschema für alle Kunststoffe entwickelt wird. Als Übergangsformen zwischen der echten (klassischen) Polykondensation und Polymerisation werden die Polyadditionen zweier veschiedener Komponenten (Mehrstufen-Kondensation) mit bzw. ohne Ionen- und katalysatoren und unter Wasserstoffwanderung und die „Polymerisation" bestimmter Heterozyklen (gleichartige Partner) nach dem Ionenkettenmechanismus angesehen. Außer bei der echten Polymerisation, bei der ausschließlich C-C-Ketten gebildet werden, treten in allen anderen Fällen neben C-C-Ketten vor allem auch O-, S- und N-Atome in den Kettengliedern auf.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Bessant, K. H. C., M. G. Dilke, C. E. Hollis und J. J. Millane-Great Burgh, England, **Physikalische Ausprüfung kleiner Kunststoffproben.** (J. Appl. Chem. **2**, 501, 1952). (10 S.)

Verff. beschreiben Methoden zur Bestimmung der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von harten und elastischen Kunststoffen, wobei nur sehr geringe Mengen (wie z. B. im Entwicklungsstadium eines neuen Produkts) erforderlich sind. Für Polystyrol als Typ eines harten Kunststoffs werden die Herstellung spannungsfreier Prüfkörper und die Ermittlung der Schlagkerbzähigkeit, der Temperatur des Übergangs 2. Ordnung (als Maß für den Erweichungspunkt) und der Fließeigenschaften (zur Charakterisierung der Verformbarkeit) angegeben. Ferner werden die an weichgemachtem Polyvinylchlorid durchgeführten Prüfungen der Zugfestigkeit, Dehnung, Härte, Kältebruchtemperatur und Rückprallelastizität und eine einfache Methode zur Bestimmung der Weichmacherflüchtigkeit in Polyvinylchlorid-Weichmacher-Mischungen beschrieben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schulz, G. V.-Mainz, **Gute und schlechte Lösungsmittel für hochpolymere Stoffe.** (Angew. Chem. **64**, 553, 1952). (6 S.)

Die durch die Wechselwirkung zwischen einem Polymerisat und dessen Lösungsmittel bedingten Eigenschaften hochpolymerer Lösungen und die Begriffe „gutes" und „schlechtes" Lösungsmittel werden erörtert. Untersuchungen an Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, daß die „Güte" eines Lösungsmittels weder durch die Fällungsmethode noch durch die Verdünnungs- oder Lösungswärme charakterisiert werden kann, daß aber die Affinität des Lösungsmittels zum gelösten Stoff (Verdünnungsarbeit) die Wirkung eines Lösungsmittels auf ein Hochpolymeres eindeutig definiert. Diese thermodynamische Größe wird durch den 2. osmotischen Virialkoeffizienten B erfaßt, so daß man auf Grund osmotischer Messungen die Lösungsmittel nach ihrer Güte einstufen kann. Der überraschende Befund, daß die an Lösungen mechanisch-dynamisch ermittelte Viskositätszahl eines Polymerisats dem thermodynamisch begründeten B-Wert symbat ist und daher gleichfalls als Maß für die Güte eines Lösungsmittels gelten kann, wird auf Grund der Gestalt der Makromoleküle (Volumen des Molekülknäuels und dessen Durchlässigkeitsgrad) gedeutet. Abschließend wird gezeigt, daß jedoch nicht alle Probleme hinsichtlich der Polymerisat-Lösungsmittel-Wechselwirkung durch Messung der Verdünnungsarbeit gelöst sind; es können auch Einflüsse der speziellen Konstitution des Lösungsmittels wirksam werden (Ordnungseffekte in der Solvatschicht). Durch Präzisionsdichtebestimmungen werden sicher weitere Aufschlüsse über die Wechselwirkung zwischen Hochpolymeren und Flüssigkeiten gewonnen werden können. Aus den Untersuchungen ergeben sich bereits Folgerungen für die Definition der Weichmacherwirkung bei Polymerisaten.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Hirsch, F., **Über die Einwirkung salpetriger Säure auf Wolle.** (Melliand Textilber. **33**, 941, 1952). (3 S., 4 Abb.)

In ausführlichen Darlegungen und mathematischen Formulierungen wird zunächst gezeigt, wie man einen objektiven Schädlingsfaktor (Hi) für Wolle und andere Keratinfasern finden kann. Die Ableitung ist nur an Menschen- und Roßhaaren, und zwar mittels neuartiger Torsionsmessungen gelungen. Von den kettenförmig aneinandergebauten verschiedenen Aminosäuren (Polypeptidketten) des Wollekeratins wird bekanntlich angenommen, daß sie durch gewisse Querbrücken verbunden sind. Diese letzteren können entweder durch Salzbildung zustande kommen (Carbonyl- und Aminogruppe benachbarter Aminosäuren) oder dadurch, daß der Keratinbaustein Cystin sich über zwei Polypeptidketten erstreckt. Auf die dritte Vernetzungsart, die Wasserstoffbrücken, braucht in diesem Zusammenhang nicht eingegangen zu werden. Dem Verfasser kommt es auf die Cystinbrücken an. Sie werden durch Reduktion mit Thioglykolsäure gespalten, wie schon M. Harris gezeigt hat (Kolloid-Z. **116**, 34, 1950). Dabei entstehen Cysteinbruchstücke, aus denen durch Oxydation die Brücke wiederhergestellt wird. Dieses kann zu einer Ver-

minderung der Reißfestigkeit oder zu einer Vergrößerung der Dehnbarkeit führen. Durch energische Behandlung mit Thioglykolsäure entsteht aus dem Keratin (I) das Keratein (III). Läßt man auf Keratin- bzw. Krateinwolle HNO_2 einwirken, so erhält man Nitrosokeratin (II) bzw. Nitrosokeratein (IV). Man sollte annehmen, daß die Einwirkung von HNO_2 auf Keratin eine ähnliche Veränderung des Hi nach sich zieht wie ihre Einwirkung auf Keratein, wenn die Säure lediglich an den Aminogruppen angreift. Aber die Versuche zeigten, daß die HNO_2 mit reduzierter Wolle anders reagiert als mit nicht reduzierter, weil das Nitrosierungsprodukt hinsichtlich des Hi der Keratinwolle näher steht als der Kerateinewolle oder deren Nitrosierungsprodukt. Das gleiche Ergebnis zeigte ein Färbeversuch mit Methylenblau: nämlich eine stärkere färberische Verwandtschaft zwischen I und IV als zwischen II und III. Auch mit Menschenhaar gelang es im Carin-Gerät zu zeigen, daß die Zeit-Dehnungs-Kurve des Nitrosohaarkeratins wesentlich abweicht von jener des Haarkeratins. — Zusammengefaßt: Der Schädlingsfaktor ermöglicht gewisse Aussagen, die der chemischen Nachprüfung standhielten.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

b) Faser- und Fadenzustand

Fuhrmann, W.-Berlin, **Dehnungsmechanik von Haaren.** (Melliand Textilber. **33**, 911, 1952). ($3\frac{1}{2}$ S.)

Vf. betont den Einfluß der Grobstruktur auf das elastisch-plastische Verhalten von Haaren. An die Stelle des üblicherweise zur Veranschaulichung benutzten Systems von Federn und verschiebbaren Kolben setzt der Verfasser gummielastisch gedachte Spindelzellen und eine plastische Zwischensubstanz. Die Gedankengänge bzw. benutzten Berechnungen werden nur qualitativ angedeutet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schwab, R., **Untersuchungen über physikalische Eigenschaften der Wolle.** (Melliand Textilber. **33**, 962, 1952). ($2\frac{1}{4}$ S.)

Überblick über Durchschnittswerte und Streuung der Einzelfaserfeinheit, der Faserform, Reißfestigkeit, Dehnung und Arbeitsfähigkeit von Wollfasern verschiedener Herkunft.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Thomas, A. M.-Greenford, Middlesex (England), **Permeation, Diffusion und Sorption in organischen Substanzen, die Filme zu bilden vermögen.** (J. Appl. Chem. **1**, 141, 1951). (17 S.)

Die Sorption von Wasserdampf bei 25 bis 40° C durch Filme von weichmacherfreiem Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (Perspex), Zelluloseacetat (I), erhärtetem Leinöl und Isolierlacken ist eine Funktion der relativen Feuchtigkeit, unabhängig von der Temperatur. Diese Tatsachen führen zu der Gleichheit der Sorptions- und Kondensationswärmen, so daß sich die Meßergebnisse mittels der Adsorptionsgleichung von Brunauer, Emmett und Teller ausdrücken lassen. Unter Verwendung der Gleichung dieser Theorie werden die Zahl der Sorptionsplätze und die Zahl der Polymereinheiten pro Sorptionsplatz berechnet. Diese sind 160 für PVC, 29 für Perspex, 12 für I. Die Diffusionskonstanten werden berechnet aus Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitsmessungen, die Permeationskonstanten werden bestimmt bei 30° C durch direkte Messung von durch den Film hindurchtretendem Wasserdampf von verschiedener relativer Feuchtigkeit. In einem Anhang werden die Adsorptionsgleichung von Brunauer, Emmett und Teller und die sich daraus ergebende Gleichung der freien Energie der Sorption abgeleitet.

E. Krücke (Marburg/L.)

d) Textilveredlung und Färberei

Casty, R., **Von der Theorie zur Praxis des Färbens der Wolle mit sauren Chromkomplex-Farbstoffen.** (Melliand Textilber. **33**, 950, 1952). ($3\frac{1}{2}$ S., 1 Abb.)

Zum Unterschied von der früheren Anschauung über die „Lack"-Bildung aus Farbstoff, Metallsalz und Faser vor bald 70 Jahren, unterscheidet man heute je nach der Anzahl der in der Färbung enthaltenen Chromatome der vorhandenen Farbstoffmolekeln, verschiedene Aufbauarten der Komplexe. Komplexe 1:1 enthalten 1 at Cr und 1 mol Farbstoff. Wenn letzterer ein di-o-substituierter und SO_3H-Gruppen enthaltender Monoazofarbstoff ist, so spricht man von sauren Chromkomplexfarbstoffen (Neolan- bzw. Palatinechtfarbstoffe). Diesen allein gelten die Ausführungen des Verfassers. Diese Farbstoffe benötigen eine erhöhte Menge von Schwefelsäure, wenn man mit ihnen einwandfreie Färbungen erzielen will. Dies beruht wahrscheinlich auf der Schwierigkeit, die ringförmig gebundenen Iminogruppen des Wollkeratins (im Tryptophan- und Histidin-Baustein) zu „positivieren" und ihren Eintritt in den Komplex zu bremsen, was dadurch bestätigt wird, daß es gelingt, uneinheitlich ausgefallene Färbungen dieser Farbstoffe in einem frischen Säurebad vollkommen auszugleichen. In Gegenwart von nichtionogenen Hilfsmitteln benötigt man weniger Säure, weil der Farbstoff zunächst von ihnen festgehalten und nur allmählich der Faser überlassen wird. Diese Hilfsmittel haben also eine kationaktive Wirkung. In der Tat konnten durch Diffusionsmessungen und auch optisch große Kolloidionen nachgewiesen werden. Das System Wolle-Schwefelsäure-Wasser muß also ganz bestimmten Bedingungen genügen. Beim isoelektrischen Punkt erfolgt keine Aufnahme von Säure, und nach Zusatz von Säure bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der von der Wolle aufgenommenen und der in Lösung gebliebenen Säure. An einer graphischen Darstellung erkennt man, daß sich die notwendige Gesamtsäuremenge nach dem Flottenverhältnis richten muß, also z. B. für das Flottenverhältnis 1:40 8% beträgt. Aus einer Tabelle ersieht man für verschiedene Verfahren die Berechnung der optimalen Säuremenge für optimale p_H-Werte. Dabei kommt man aber unter Umständen zu sehr hohen Säuremengen, d. h. zur Frage der Schädigung der Wolle, für welche die Alkalilöslichkeit als Maß gilt. Es zeigte sich in 7 Versuchen mit 6—24% Säure, daß die Alkalilöslichkeit stets die gleiche war. Sie betrug 14,6% nach 2 Std. langem Sieden ($p_H = 0{,}966$).

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

Dithmar, K., **Hochdisperse Kieselsäuren-Erzeugnisse für Spinnerei- und Ausrüstungsbetriebe.** (Melliand Textilber. **33**, 957, 1952). (2—3 S.)

Unter den anorganischen Hilfsstoffen, die in der Textilveredlung den Faserstoffen besondere Eigenschaften verleihen, wird neuerlich von der bekannten Chem. Fabrik „Degussa" hochdisperse Kieselsäure unter dem Sammelnamen „Soltex" (im weiteren mit S bezeichnet) angepriesen. Ihre Verwendung ist denkbar einfach und abhängig von der Art der Faser. S, eine wäßrige, neutrale Suspension von hochdisperser Kieselsäure, ist völlig neutral und enthält auch keine Salze. Das zu seiner Herstellung notwendige SiO_2 wird aus der Gasphase als Aerosol unter denkbar geringster Teilchenvergrößerung gewonnen und in die wäßrige Suspension überführt. Der Durchmesser der Teilchen beträgt daher nur 4—20 Millimikron. 1 g von ihnen verfügt über eine

Oberfläche von 300—350 m². Ich erinnere hier an gewisse pulvrige Indanthrenfarbstoffe (siehe Kolloid-Z. 1952), deren Korngröße zwischen 10 und 100 Millimikron beträgt. Sie bilden wäßrige kolloide Lösungen, aus denen der Farbstoff durch Adsorption von der Faser gleichmäßig aufgenommen wird. Ebenso wird die kolloide Kieselsäure von den Faserstoffen adsorbiert. Diese können weder in färberischer noch in chemischer Hinsicht dadurch verändert werden. Jedoch soll ihre Oberfläche eine günstige Veränderung erfahren. Man empfiehlt S daher als Mittel zur Verhinderung der Verschiebung von Kette und Schuß (s. Kolloid-Z. **113**, 118, 1949), als Zusatz zu Spinnschmälzen, wodurch später Vließbildung und Verzug günstig beeinflußt werden. Auch die durchschnittliche Festigkeit und Regelmäßigkeit der Garne soll gewinnen. Die Garnstruktur wird gleichmäßiger, weil die Oberfläche der sich berührenden Einzelfasern Verbesserungen erfährt. Die Festigkeit aller Arten von Fasern kann bis zu 30% gesteigert werden. Die Verwendung von S in Mischung mit Ölschmälzen wird als die zweckmäßigste Anwendungsweise für alle Spinnvorgänge angesehen. — In der Ausrüstung kommt S auch zwecks Verhinderung des Knitterns in Frage, ferner macht S die Fasern nicht weich, so daß die oft störende „Lappigkeit" von Geweben ausgeglichen werden kann. Auch soll es sich gegen das Abscheuern bewähren. Mit den üblichen und auch den kationaktiven Hilfsmitteln vertragen sich S-Erzeugnisse. Sie werden auch für die Rückenappretur für Samt und Velvet verwendet. — Die ganze Abhandlung hat den ausgesprochenen Charakter einer Werbeschrift.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

Stüpel, H.-Hochdorf/Schweiz, **Über neuere Ergebnisse und Probleme auf dem Gebiet synthetischer Waschmittel.** (Melliand Textilber. **33**, 1025, 1952). (4 S.)

Nach einer Besprechung der speziellen Anwendungsgebiete von Seifen einerseits und synthetischen Waschmitteln ("syndets") andererseits wird die Konzentrationsabhängigkeit der „Waschkraft" bzw. des „Schmutztragevermögens" der verschiedenen Waschmittel verglichen. Unter „Schmutztragevermögen" wird dabei die Fähigkeit des Waschmittels verstanden, das Wiederaufziehen des Schmutzes der Flotte auf die Faser zu verhindern. Für die Waschkraft der Syndets wird der Zusatz von Alkalien und Härtebindern bzw. "builders" als wesentlich bezeichnet, für ihr Schmutztragevermögen die Gegenwart von Carboxymethylzellulose (Zelluloseglykolat), welche durch Umhüllung der Öltröpfchen die Readsorption des Schmutzes verbindert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Benson, S. W., D. A. Ellis und R. W. Zwanzig-Los Angeles, **Oberfläche der Proteine. III. Adsorption des Wassers.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 2102, 1950). ($3^1/_4$ S.)

Benson, S. W. und J. M. Seehof-Los Angeles, **IV. Sorption polarer Gase.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 5053, 1951). (5 S.)

Die Adsorption der Wassermoleküle an der Oberfläche trockener Eiweißsubstanzen übertrifft um einige Größenordnungen die Adsorption des Stickstoffs an den gleichen Oberflächen. Für die Untersuchung wurden das Eialbumin und das Rinderserumalbumin herangezogen. Die Adsorption der polaren Wassermoleküle findet an bestimmten Stellen der Eiweißmoleküle statt, sie ist im Gegensatz zur Adsorption des unpolaren Stickstoffs von der Unterteilung der Oberfläche unabhängig. Die Anwesenheit von Luft verzögert die Wasseradsorption.

Auch die Sorption der polaren Gase Ammoniak, Salzsäure, Bortrifluorid und Methylamin durch Eialbumin ist unabhängig vom Dispersionsgrad des festen Proteins. Diese Sorptionen sind charakterisiert durch relativ starke Wärmeentwicklung, welche die Denaturierung des Proteins zur Folge haben kann, durch sehr langsames Einstellen des Gleichgewichts und durch Hysteresis. Mit Salzsäure bildet Eialbumin einen stabilen Komplex mit reproduzierbarer Salzsäuremenge. Er ist unlöslich in Wasser und 0,1 m Salzsäure, aber löslich in 0,1-m-Natronlauge. Auch die Sorption von Bortrifluorid führt zur Komplexbildung und zum Verlust der Löslichkeit, nicht dagegen die Sorption der basischen Gase.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Carpenter, G. B. und J. Donohue-California, **Die Kristallstruktur des N-Acetylglycins.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 2315, 1950). ($13^1/_2$ S.)

Die Bestimmung der Kristallstruktur einzelner Aminosäuren und ihrer Derivate ist von Bedeutung für die Untersuchung der Konstitution und Konfiguration der Proteine. Das N-Acetylglycin stellt ein einfaches Modell eines Moleküls dar, welches eine Peptidbindung enthält. Die Kristalle bestehen aus nahezu ebenen Schichten der Acetylglycinmoleküle, welche in zwei Dimensionen durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Sie ist monoklin mit $a_0 = 4{,}86$, $b_0 = 11{,}54$, $c_0 = 14{,}63$ Å und $\beta = 138° 12'$. Die Positionen der Atome werden durch dreidimensionale Fourier-Analyse festgelegt. Die Länge der C—N=Peptidbindung beträgt 1,32, die der Cα—N-Bindung 1,45 Å.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Corey, R. B. und J. Donohue-California, **Zwischenatomare Abstände und Bindungswinkel in der Polypeptidkette der Proteine.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 2899, 1950). ($1^1/_2$ S.)

Röntgenuntersuchungen und dreidimensionale Fourierprojektionen von Proteinen haben genaue Werte der Atomabstände und Valenzwinkel erbracht. Unter Berücksichtigung dieser Daten wird ein Modell einer Polypeptidkette vorgeschlagen. Die N—C=Peptidbindung besitzt eine Länge von 1,32 Å und die C—C=Bindung eine solche von 1,53 Å, etwas kleiner als der klassische Wert von 1,54 Å. Die Valenzwinkel des Stickstoffatoms betragen gleichmäßig 120°.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Dandliker, W. B., M. Moskowitz, B. H. Zimm und M. Calvin-Berkeley, California, **Die physikalischen Eigenschaften des Elinins, eines Lipoproteins aus menschlichen Erythrozyten.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 5587, 1950). (5 S.)

Elinin, eine Lipoproteinfraktion aus roten Blutzellen, wurde bisher durch eine Darstellungsmethode definiert. Physikalische Untersuchungen führten zu einem durchschnittlichen Partikelgewicht von 40 Millionen und einer Länge von etwa 3000 Å. Elinin besteht aus stark asymmetrischen Partikeln. Praktisches Interesse besitzt es wegen seines Gehaltes an Rh-Faktor und A- und B-Substanzen. Reine oder konzentrierte Rh-Fraktionen können der Therapie in Fällen von Erythroblastosis fetalis einen Weg weisen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Goddard, E. D. und B. A. Pethica-Cambridge, **Über Reaktionen zwischen Proteinen und Netzmitteln.** J. Chem. Soc. Okt. 1951, 2659 (4 S.)

Die Wechselwirkung des Rinderserumalbumins mit Natriumdodecylsulfat wurde auf beiden Seiten des iso-

elektrischen Punktes kalorimetrisch verfolgt. Bei p_H 6,8 weist das Diagramm zwei Knickpunkte auf, welche zwei verschiedenen Komplexverbindungen entsprechen. Bei der ersten enthält das Albumin 55 Moleküle Natriumdodecylsulfat, während es bei der zweiten seine 110 kationogenen Gruppen vollständig abgesättigt hat. Bei p_H 4,3 kommt es vorübergehend zur Ausbildung eines Niederschlages, welcher sich im Überschuß des Natriumdodecylsulfates löst. Die Lösungswärme kompensiert in diesem Bereich die Reaktionswärme. Dadurch bereitet die Interpretation der Wärmedaten Schwierigkeiten. Im Bereich der maximalen Fällung kommt es zu Denaturierungen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Neugebauer, Th.-Budapest, **Über eine biophysikalische Theorie der autokatalytischen Entstehung der Proteinmoleküle in Protoplasma.** (Z. phys. Chem. **200**, 162, 1952). (18 S.)

Im natürlichen Zustand sind die Polypeptidketten der Proteinmoleküle geknäuelt, im denaturierten entknäuelt. Eine Denaturierung kann durch physikalische und chemische Einwirkungen herbeigeführt werden; sie konnte auch schon vielfach rückgängig gemacht werden.

Im Protoplasma liegen die Polypeptidketten nach Frey-Wyssling im entknäuelten, also wenigstens teilweise „denaturierten" Zustande vor. Für diese Auffassung sprechen die Viskosität des Protoplasmas, die Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes, die große Elastizität, die Thixotropie, der große Wassergehalt und die Semipermeabilität. Die an Pseudopodien beobachtete Doppelbrechung deutet darauf hin, daß im Protoplasma die Polypeptidketten parallel zueinander orientiert sind. Auf dieser Grundlage wird eine Theorie der Eiweißsynthese im Protoplasma aufgestellt. Sie ist derjenigen von P. Jordan verwandt, der seine Theorie der Selbstreproduktion der Eiweißmoleküle auf geknäuelten Proteinmolekülen im Protoplasma aufbaut. Auch bei Neugebauer dient ein Proteinmolekül als Muster, welches mit Hilfe seiner lipophilen Seitengruppen und infolge der van der Waalsschen Anziehung analoge Atomgruppen, also Aminosäuren oder eventuell schon kleinere Polypeptidketten bindet. Die dabei frei werdende Energie wird quantenmechanisch berechnet. Sie reicht aus, einige chemische Bindungen zu lösen und in andere zu überführen. Die van der Waalssche Anziehung wird immer das Entstehen solcher Atomkettenkonfigurationen begünstigen, die auf die Polypeptidketten des Mustermoleküls gerade passen. Es wird also mit Hilfe eines Eiweißmoleküls aus den im Protoplasma vorhandenen Bausteinen ein neues mit dem Muster vollständig übereinstimmendes Proteinmolekül aufgebaut. Eine den van der Waalsschen Kräften ähnliche Wirkung können auch Wasserstoffbindungen und Cystin-Brücken haben. Die neue Theorie wird auf die Vermehrung von Chromosomen und wirklichen Viren und auf die spontane Entstehung von Viren angewandt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Stoeckhert, K.-Hannover, **Kunststoffe im Nahrungsmittelgewerbe und im Haushalt.** (Z. VDI **94**, 954, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Für sehr viele Zwecke des technischen und Haushaltbedarfes lassen sich Kunststoffe herstellen, die an die Stelle metallischer oder sonstiger Werkstoffe treten können, auch besonders für Maschinen- und Geräteteile, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen. Kunststoffschäume dienen als Isolationsmaterial. Teflon- und Silicon-Überzüge können im Bäckergewerbe mit Vorteil angewendet werden. Bei der Herstellung von Haushaltwaren sind Aminoplaste wegen ihrer Geschmack- und Geruchfreiheit an die Stelle der Phenoplaste getreten. Die Bildung von Oberflächenrissen in Spritzgußteilen infolge Temperaturwechsel kann durch ein dem „Tempern" ähnelndes Nachwärmen und Abkühlen verhindert werden. Insbesondere eignen sich Polystyrol, Polyäthylen, Polyamide, Zelluloseacetat und Acrylharze zur Herstellung von Haushaltwaren.

F. Peters (Hagen)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Matthes, M.-Heidelberg, **Glasfäden-Untersuchungen. XII. Die Festigkeit der Glasseiden in Abhängigkeit von der Drehung.** (Glastechnische Ber. **25**, 167, 1952). (3 S.)

Untersucht wurden die Scheuer- und Bruchfestigkeit und die Dehnung. Die Glasseidengarne besitzen eine sehr hohe spezifische Festigkeit, aber nur eine geringe Drehungselastizität. Dagegen zeigen Baumwoll- und Wollgarne, insbesondere aber Kunstseiden einen höheren kritischen Drehungsgrad und eine größere Drehbruchfestigkeit. Während die höchsten Werte der Scheuerfestigkeit von Kunstseidengarnen beim Drehungsgrad 0 liegen, durchlaufen die Kurven für Glasseidengarne (wie für Gespinste) ein Maximum, das allerdings bei sehr geringen Drehungsgraden liegt. Glasseidenzwirne verhalten sich wie Zwirne aus anderen Rohstoffen. Die anfängliche Überlegenheit (Gebiet der Reißfestigkeit) von Glasseiden geht verloren, sobald man beim Scheuern in den Bereich der Biegebeanspruchung kommt. Praktisch unbelastete Kunstseiden halten viele Millionen Scheuerungen aus, Glasseiden hingegen nur einige Tausend. Das Spannungs-Dehnungsdiagramm der Glasseide ist eine Gerade. Im Verhältnis zur Einzelfadenfestigkeit ist die Garnfestigkeit sehr gering.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Chatterjee, S. K.-Kalkutta, **Elektrodialyse keramischer Rohstoffe bei hohen Spannungen.** (Journ. Ind. Chem. Soc. **29**, 549, 1952). (5 S.)

Die Vermutung, daß Elektrodialyse von Tonen bei 220 V nicht alle austauschbaren Kationen, insbesondere nicht die höherwertigen Kationen entfernt, veranlaßte Versuche bei 440 V mit China-Clay, Fire-Clay, Ganges-Schlick und Kalifeldspat. Es zeigte sich, daß die Tone ihre gesamten austauschbaren Kationen abgeben und daß auch das Eisenoxyd zum weitaus größten Teil entfernt wird. Selbst Kalifeldspat (mit 14,9% Alkalien) wird auf 0,4% Alkali entbast. Das nach der Elektrodialyse von Kalifeldspat verbleibende Material besteht nur noch aus SiO_2 (70,5%), Al_2O_3 (28,6%) und Wasser (0,4%) und ist nur wenig in HCl löslich, so daß man annehmen muß, daß das Feldspatgitter noch intakt ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Linseis, M.-Arzberg/Oberfranken, **Zur Theorie der Verflüssigung von Kaolinitsuspensionen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **29**, 226, 1952) ($2^1/_2$ S.)

Als Ursache der Unterschiede im Verflüssigungsverhalten von Kaolinitsuspensionen mit Alkalien bzw. Erdalkalien nimmt Verf. an, daß der zugesetzte Elektrolyt zunächst an den Seitenflächen der Kaolinitkristalle in Form einer diffusen Doppelschicht angelagert wird, wobei die Erdalkaliionen eine wesentlich größere Bindekraft zeigten als die Alkaliionen. Die ohne Elektrolytzusatz zu Teilchenaggregaten zusammengelagerten Kaolinitteilchen verlieren daher nach Erreichen einer bestimmten Mindestbelegung der Seitenflächen mit Alkali-

hydroxyd den Zusammenhalt. Da der Widerstand der Einzelteilchen erheblich größer ist als der der Aggregate, ergibt sich daraus der plötzliche Viskositätsabfall.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Radczewski, O. E. und R. Rath-Hamburg, **Zur Bestimmung des Mineralbestandes von Tonen mit Hilfe der thermischen Analyse (Entwässerungskurven).** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **29**, 247, 1952). (5 S.)

Zur Identifizierung eines Gemisches von Tonmineralen verwendet Verf. die dynamische Methode der Entwässerung, bei der die Probe während des Versuches kontinuierlich gewogen und so die Entwässerungskurve bei einer bestimmten Erhitzungsgeschwindigkeit aufgenommen wird. Da die gewonnenen Entwässerungskurven der Tonminerale deutlich verschieden voneinander sind, so konnte an Mischungsreihen verschiedener Tonminerale gezeigt werden, daß eine halbquantitative Auswertung der Ergebnisse mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% möglich ist. Amorphe hydratisierte Bestandteile, wie sie z. B. in Böden vorkommen, erschweren jedoch die Untersuchung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

White, Th.-Harpenden (England), **Die Wirkung von Gerbstoffen auf die physikalischen Eigenschaften von Tonen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **29**, 302, 1952). (8 S.)

Die Wirkung eines Gerbstoffes auf eine Tonsuspension beruht in der Hauptsache auf einer Verminderung der „scheinbaren Viskosität" und der Gelfestigkeit, wobei beide Begriffe im Sinne des unterschiedlichen Verhaltens von newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten gebraucht werden. Zwischen den Gerbextrakten verschiedener Pflanzen bestehen sehr erhebliche Unterschiede. Ihre Wirkung auf die Viskosität erstreckt sich nicht auf den auf Teilchenhydratation beruhenden Viskositätsanteil, sondern nur auf die Strukturviskosität. Je nach Art des Tones und der sonstigen Bedingungen kann aber die Wirkung sehr verschieden ja sogar gegensätzlich sein. Die Gegenwart von Gerbstoffen wirkt außerdem der Zerstörung der Tonsuspension durch lösliche neutrale Salze entgegen. Diese Verhältnisse werden an Beispielen von Bohrflüssigkeiten und Bohrspülungen eingehend beschrieben und deren grundsätzliche Bedeutung für die gesamte Keramik betont. Es wird gezeigt, wie man es in der Hand hat, selbst bei Gegenwart höherer Salzgehalte die verschiedenen Tone zu verflüssigen, die eine rationelle Bohrspülung möglich ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Meyer, C. L., **Elektrische Kontakte aus Sinterwerkstoffen.** (Elektropost **5**, 398, 1952). (2 S.)

Einige Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte aus Sinterwerkstoffen werden aufgezählt, und es wird gezeigt, daß die Eigenschaften eines Kontaktes aus Sintermaterial nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern ganz entscheidend von dem jeweils angewandten Herstellungsverfahren beeinflußt wird.

F. Peters (Hagen)

Petri, R.-Altlay, **Über das Beizen als Vorbereitung für eine Oberflächenveredlung.** (Metalloberfläche A **6**, 152, 174, 1952). (10 S.)

Insbesondere wurden die mit dem Beizen verbundenen Eigenschaftsänderungen der Werkstoffe ermittelt, von denen ein Einfluß auf eine Oberflächenveredlung zu erwarten war. Von der Seite der angreifenden Lösung her ließen eine mit der Säurekonzentration, der Badtemperatur und der Stromdichte beim elektrolytischen Beizen zunehmende Aufrauhung der Oberfläche und die je nach Art des Beizverfahrens verschiedene Wasserstoffentwicklung nach dem Beizen die Anwendung niedriger Beiztemperaturen für eine Vorbereitung der Oberfläche vor der Veredlung als wenig geeignet erscheinen. Bei der Untersuchung der Beschlagbildung beim Beizen interessierte die Auswirkung erhöhter Cu- und Ni-Gehalte im Stahl, wie sie heutzutage für SM-Stähle bezeichnend sind. Die Anreicherung dieser Elemente an der Oberfläche nach oxydierender Glühung wurde quantitativ bestimmt. Durch eine galvanische Verzinnung nach entsprechender Oberflächenvorbereitung wurde für einen Teil der beschriebenen kennzeichnenden Oberflächenzustände nach dem Beizen ihr möglicher Einfluß auf die Ausbildung des Überzuges bestimmt.

F. Peters (Hagen)

Späth, W.-Lustadt (Pfalz), **Der Einfluß von Oberflächenfilmen auf die Härtemessung.** (Metalloberfläche A **6**, 162, 1952). (2 S.)

Bericht über englische Arbeiten betr. Reibung zwischen reinen Metallen, den Einfluß von Oberflächenschichten, die Grenzschmierung von Metallen und die Beziehungen zwischen Härteprüfung und Reibung.

F. Peters (Hagen)

Jäger, G. und R. Krasemann-Frankfurt/Main, **Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens von Sintertonerde gegen Korrosion.** (Werkstoffe u. Korrosion **3**, 401, 1952). ($14^1/_2$ S.)

Über das korrosionschemische Verhalten von Tiegeln aus dichtgesinterter Tonerde gegen wäßrige Lösungen wie Säuren und Basen, sowie gegen saure und basische Aufschlußreagentien werden z. T. quantitative Angaben gegeben. An Hand zahlreicher Versuchsschmelzen wird gezeigt, wie sich die Sintertonerde („Degussit AL 23") gegenüber einer Reihe technisch wichtiger Stoffe, wie Gläser, Schlacken, Eisenzunder, feuerfeste Materialien u. a., bei Temperaturen bis z. T. 1800° C. verhält.

F. Peters (Hagen)

Zwicker, U.-Stuttgart, **Messung von Diffusionsschichten in Eisen mit Hilfe der Mikrohärte.** (Metalloberfläche A **6**, 81, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Von Diffusionsschichten wurden Mikrohärtekurven aufgenommen, und an diesen Beispielen wird gezeigt, wie mit Hilfe der Mikrohärte die Eindringtiefen von Diffusionsschichten in Eisen gemessen werden können. Bei der Volumdiffusion von Chrom und Nickel im Eisen lassen sich bestimmte Konzentrationen aus dem Kurvenverlauf unmittelbar ablesen. Auch werden Vergleiche zwischen verschiedenen Diffusionsarten, wie Kontaktdiffusion und Reaktionsdiffusion, angestellt. Eine infolge schlechten Kontaktes oder anderer Ursachen entstandene unterschiedliche Diffusion innerhalb einer Probe kann mit Hilfe der Mikrohärte erkannt werden, ebenso auch die Korngrenzendiffusion von Kupfer in Eisen und der Einfluß von Legierungen und galvanischen Zwischenschichten auf die Diffusion von Kupfer bzw. Chrom in Eisen.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau, **Neuzeitliche Metallspritzpistolen.** (Metalloberfläche A **6**, 87, 1952.) (5 S.)

In einer kurzen Zusammenfassung werden moderne Spritzpistolen in- und ausländischer Herkunft, ihre

besonderen Merkmale sowie Gesichtspunkte bei der Auswahl der Spritzpistolen beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Elze, J. und H. Fischer, **Der Einfluß von Inhibitoren auf die Löslichkeit von Eisen in verdünnten Säuren.** (J. Elektrochem. Soc. **99**, 259, 1952). (7 1/2 S.)

Victoria-Blau, Kristall-Violett, Hydrochinon-Hydrochlorid, Trypoflavin und Thioharnstoff wurden als Inhibitoren der Reaktion von Eisen mit Salzsäure untersucht. Sie unterscheiden sich in ihrem Wirkungsmechanismus. Die Überspannung des Metall-Lösens wird nur unbeträchtlich erhöht, während die Wasserstoffüberspannung beträchtlich ansteigt. Sonst wirksame Inhibitoren haben nur einen geringen Einfluß auf die Reduktion von Ferri-Ionen an einer Platin-Kathode. An einer Eisenkathode werden Ferriionen primär durch Wasserstoff reduziert, was durch Inhibitoren aktiviert wird. Inhibitoren sind in einer Eisenlösung nur wirksam, wenn die Reaktion $MeH + MeH = H_2 + 2\,Me$ stattfindet. Dieses erklärt den relativ geringen Einfluß von Inhibitoren auf das Inlösunggehen von Eisen bei Gegenwart von Sauerstoff.

F. Peters (Hagen)

Kubaschewsky, O. und A. v. Krusenstjern-Stuttgart, **Über die Porigkeit von Eloxalschichten.** (Metalloberfläche A **6**, 98, 1952). (5 S.)

Verschiedene Verfahren der Literatur wurden ausprobiert, abgeändert und auf ihre Brauchbarkeit geprüft, die eine Beurteilung der Porigkeit von Eloxalschichten mit einfachen Hilfsmitteln ermöglichen sollten. Hierbei muß zwischen den gröberen, schon mit dem bloßen Auge oder bei dreifacher Vergrößerung wahrnehmbaren Makroporen und den Mikroporen mit einem mittleren Durchmesser von 0,04μ unterschieden werden. — Der Angriff chemischer Agenzien durch die Eloxalschicht hindurch auf das Grundmetall findet nur durch die Makroporen statt, ebenso auch der Stromdurchtritt bei kathodischer Schaltung. Bei Anfärbe- und Imprägnierverfahren ist mit einer Beteiligung sämtlicher Poren zu rechnen. Bei mikroskopischer Betrachtung von Querschliffen ließen sich die Mikroporen nicht erkennen. Bei einer Betrachtung abgelöster Schichten im durchfallenden Licht waren Porenhäufungen an der größeren Lichtdurchlässigkeit zu erkennen. Das Reflexionsvermögen der Eloxalschichten steigt mit zunehmender Schichtdicke. Das Dickenwachstum führt zu einem Maximalwert der Dicke, der dann durch die rücklösende Einwirkung des Elektrolyten wieder absinkt. Diese übereloxierten Schichten haben ein mehliges Aussehen und geringes Reflexionsvermögen.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau-Elbe, **Gestörte Haftgrundmetall-Oberflächen: Ursachen, Schädlichkeit und Verhinderung.** (Metalloberfläche B **4**, 130, 1952). (8 1/2 S.)

Der Oberflächenzustand des Haftgrundmetalles beeinflußt den Erfolg jeder Oberflächenbehandlung wesentlich. Schädlich wirken im Gußeisen kantenharte Oberflächenzonen, grober Graphit und porenbildende Oxydeinschlüsse. Oxydeinschwemmungen erzeugen in gießbaren Werkstoffen sowie in Löt- und Schweißstellen lokale Fehlstellen im Gefüge. Diese sind als Häute noch einigermaßen harmlos. Als Brand- und Schaumstellen dagegen bilden sie einen lockeren Untergrund. Wasch-, Abdeck- und Flußmittel können beim Schmelzen, Löten und Schweißen bei ungeeigneter Zusammensetzung und falscher Anwendung im Gefüge des Werkstoffes hygroskopische Salzeinschlüsse erzeugen, die Oberflächenausblühungen und Korrosionen hervorrufen. Gasausscheidungen verseuchen u. U. größere Oberflächenbezirke durch Hohlraumbildung. Durch Salzbadbehandlung vergütete Leichtmetalle können nach Beulenaufbrüchen oberflächlich vollkommen zerstört werden. Ähnlich wie Gasporen bilden auch Feinlunker Gefügelockerstellen.

Die Ursachen der Entstehung derartiger Fehler, ihr Einfluß auf Oberflächenbehandlungen und Maßnahmen zur Vermeidung schädlicher Auswirkungen werden beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Meiswinkel, A.-Aachen, **Über die Prüfung der Zinnauflagen von Kupferdrähten.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 355, 1952). (2 S.)

Mit einer Gummiisolierung versehene Leitungsdrähte aus Kupfer müssen porenfrei verzinnt sein, damit der korrodierende Einfluß des Gummis auf das Kupfer verhindert wird.

Die Güte der Zinnschicht hinsichtlich Dicke und Porosität wird mittels verschiedener chemischer Verfahren beurteilt. Die Zinnschicht kann man mit einer Lösung aus schwach saurem Eisenchlorid ablösen. Die Porigkeit läßt sich jedoch besser durch Tauchen des verzinnten Drahtes in eine Ammonpersulfatlösung beurteilen. Bei Vorhandensein von Poren oder Fehlstellen im Überzug färbt sich die Lösung blau. Die Intensität der Blaufärbung gibt ein Maß für die gelöste Kupfermenge. Durch Vergleich zwischen einem verzinnten und unverzinnten Draht läßt sich dann der Schutzwert der Verzinnung bestimmen.

F. Peters (Hagen)

Eckart, O.-Heufeld (Obb.), **Der Bentonit als Formsandbinder.** (Gießerei **39**, 529, 1952) (4 1/2 S.)

Die Eigenschaften des Bentonits und die Ursachen der Grünfestigkeit werden besprochen. Für den Grünsandbinder werden geeignete Prüfungsverfahren vorgeschlagen.

F. Peters (Hagen)

Kostron, H.-Bonn, **Zur Metallographie der Leichtmetalle III. Ausbildung des Gefüges beim Drahtziehen.** (Metall **6**, 590, 1952), (7 1/2 S.)

Das Gefüge gepreßten und dann gezogenen und ausgehärteten Runddrahtes aus einer AlCuMg-Legierung wird durch Bestimmung der mittleren Korngröße und durch Aufnahme der Korngrößenverteilung beschrieben und mit den Festigkeitseigenschaften verglichen. — Die Beschaffenheit des Preßgefüges bestimmt das Rekristallisationsgefüge schwach nachgezogenen Drahtes hinsichtlich Größe und Form der Körner sehr stark. Die Häufigkeitskurven lassen eine Beziehung zwischen Korngröße und Kornstreckung erkennen, und diese Beziehung führt zu der Annahme zylindrischer Bremsflächen, über die hinweg die Körner nur schwer wachsen können. Nach sehr starken Abzügen tritt die Wirkung dieser Rekristallisationshemmungen zurück. Verhältnismäßig rasch stellt sich ein Gefügegleichgewicht ein. Die Korngrößenverteilung entspricht dann weitgehend einer einheitlichen Gaußschen Glockenkurve.

F. Peters (Hagen)

Fischer, H.-Karlsruhe und L. Koch-Berlin, **Oberflächenabtragung beim chemischen und anodischen Polieren von Aluminium.** (Metall **6**, 491, 1952). (5 S.)

Die Polierwirkung des bekannten anodischen VAW-Verfahrens wird mit den auf chemischem Wege arbeitenden sauren und alkalischen Alupolverfahren und dem EW-Verfahren verglichen.

F. Peters (Hagen)

Leise, H.-Kassel, **Die Oberflächenstruktur und -härte von mechanisch und elektrolytisch poliertem Kupfer.** (Metall **6**, 496, 1952). (1 S.)

Im Gegensatz zur elektrolytischen Politur wird durch eine mechanische Bearbeitung das Kristallgefüge zerstört. Gleichzeitig findet eine Erhärtung der obersten Schichten statt. Zwischen der Tiefe der Störung und der Härtezunahme besteht ein Zusammenhang, indem dort, wo der ungestörte Kristall erreicht wird, auch der Härtegrad wieder der des unbearbeiteten Metalls ist. Bei Kenntnis der Härte eines unbearbeiteten Werkstücks kann man durch Aufstellung der entsprechenden Härtekurve des bearbeiteten Materials die Tiefe der Störung feststellen.

F. Peters (Hagen)

Behesovsky, F.-Reutte/Tirol, **Pulvermetallurgie 1951.** (Metall **6**, 679, 1952). (6 1/4 S.)

In Fortsetzung eines vorjährigen Berichtes (Metall **5**, 384, 1952) werden die wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen aus den einzelnen Teilgebieten der Pulvermetallurgie zusammenfassend besprochen. Hierbei ist nach folgenden Gesichtspunkten unterteilt: Allgemeines, Pulver, Theorie des Pressens und Sinterns, hochschmelzende Metalle, seltene Metalle, Hartstoffe und Hartmetalle, Kontaktwerkstoffe, Leichtmetalle, Buntmetalle, poröse Werkstoffe, Eisenpulvermetallurgie, magnetische Werkstoffe, Metallkeramik.

205 Schrifttumsangaben.

F. Peters (Hagen)

Wiederholt, W. und B. Kaspras-Berlin, **Schichtdickenbestimmung von Metallüberzügen auf Aluminium durch chemisches Ablösen.** (Metall **6**, 509, 1952). (2 S.)

Zur Bestimmung der Schichtdicke von Chrom-, Nikkel-, Kupfer- u. a. Überzügen auf Aluminium und Aluminiumlegierungen wird ein Verfahren angegeben, bei dem das Ablösen der Überzüge vermittels rauchender Salpetersäure erfolgt, die geringe Zusätze von Chlorsäure bzw. Chlorat enthält. Hierdurch erleidet das Grundmetall keinen stärkeren Angriff als durch rauchende Salpetersäure.

F. Peters (Hagen)

Bayer, K.-Düsseldorf, **Oberflächenbehandlung von Zink und Zinklegierungen.** (Metall **6**, 511, 1952. (2 S.)

Über den Stand der Technik und einige Neuerungen wird ein Überblick gegeben. Kurz besprochen werden die Vorbehandlung, das galvanische Verkupfern, Verchromen, Vernickeln und nichtmetallische Überzüge, erhalten durch Chromatieren, Phosphatieren, Lackieren.

F. Peters (Hagen)

Kleinschmidt, B.-Düsseldorf, **Das Polieren von Zink, Kadmium, Zinn und Blei und ihren Legierungen.** (Metall **6**, 522, 1952). (1 S.)

Kurze Übersicht über die gebräuchlichen Verfahren.

F. Peters (Hagen)

Pollak, A.-Kohden, **Alodine, ein neues Schutzverfahren für Leichtmetalle.** (Werkstoffe u. Korrosion **3**, 352, 1952). (3 S.)

Neben den bekannten Eloxal-, MBV- und EW-Verfahren zum Schutz von Leichtmetallen ist in den letzten Jahren das Alodineverfahren entwickelt worden. Hiernach werden die Leichtmetalle in Lösungen, die Chromsäure, Phosphate und Fluoride enthalten, chemisch vorbehandelt. Im Tauch-, Spritz- oder Streichverfahren wird eine grünliche bis graue Schicht erzeugt, die 0,5 — 3 μ dick, elastisch und als Haftgrund für Lack- und Farbschichten geeignet ist. Die Korrosionsbeständigkeit alodierter und lackierter Leichtmetallteile ist auf diesem Wege größer, als wenn sie nach anderen Verfahren behandelt wurden.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Röttger, H.-Staatsbad Elster, **Ein neues Färbeverfahren der Serum-Eiweißfraktionen bei der Papierelektrophorese.** (Naturwiss. **39**, 451, 1952). (1 S.)

Nach dem Trennvorgang wird mit gesätt. Ponceau 2 R-Lösung in 50% Methanol (10% Eisessigzusatz) gefärbt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Deimel, M. und W. Maurer-Köln, **Papierelektrophoretische Trennung von Ribo- und Desoxyribonukleinsäure.** (Naturwiss. **39**, 489, 1952). (2 S.)

An dem Gemisch beider Nukleinsäuren ergibt die Methode zwei Maxima, von denen jedes einer der beiden Nukleinsäuren zugewiesen werden muß, wie viele Argumente belegen sollen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Küster, E.-Gießen, **Über Vitalfärbung der Pflanzenzellen VI—VII.** (Z. wiss. Mikrosk. **61**, 70, und 71, 1952). (2, bzw. 3 S.)

Hämatoxylin (in Leitungswasser oder 0,4% Na_2CO_3) wird vital nur von der Vakuole gespeichert. — Protonsil (an Allium und Stengelzellen von Impatiens) ergibt gleiches Verhalten wie die sauren Anilinfarben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Knappwost, A.-Tübingen, **Ein neues Verfahren zur Hochtemperaturviskosimetrie nach der Methode des schwingenden Hohlkörpers.** (Z. phys. Chem. **200**, 81, 1952). (9 S.)

An die Stelle einer früher (Z. Metallkunde **39**, 314, 1948) abgeleiteten Beziehung mit zwei Konstanten, die bei Anwendung auf Metallschmelzen aus oft sehr unbequemen Eichmessungen an zwei anderen flüssigen Metallen mit bekannter Viskosität und Dichte gewonnen werden mußten, wird eine einkonstantige Gleichung gesetzt. Früher bei Messungen an Hg mit Anilin und Benzol als Eichflüssigkeiten aufgefundene Diskrepanzen werden gedeutet. Die Torsionskonstante der Torsionsfäden (Phosphorbronzedrähte) ist belastungsabhängig. Die eine Konstante der neuen Gleichung kann z. B. aus Messungen allein an organischen Flüssigkeiten ermittelt werden, wenn die Belastungsabhängigkeit der Konstanten berücksichtigt wird. Bewährt hat sich der Weg, die Werte der Konstanten an Bromoform und Hg zu messen und für eine metallische Schmelze einen linear interpolierten Wert zu benutzen. Notwendige Korrekturen für das beschriebene Meßverfahren werden diskutiert.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Drawert, H.-Berlin, **Vitale Fluorochromierung der Mikrosomen mit Nilblausulfat.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 263, 1952). (9 S.)

Lebende Zellen speichern den Farbstoff blauviolett bis grün ohne Fluoreszenz, die im normalen Hellfeld farblosen Mikrosomen zahlreicher Zelltypen fluoreszieren leuchtend goldgelb unter Löschung primärer Eigenfluoreszenzen einzelner Zellbestandteile; aus Adsorptionsversuchen folgt, daß der Farbstoff von den Mikrosomen als Farbbasenmolekel in lipoider

Phase gespeichert wird. (Ob er in ionisierter, molekularer oder kolloider Form in wäßriger Phase gelöst von Zellsaftkolloiden adsorbiert oder chemisch gebunden wird, bleibt zu untersuchen.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Micheel, F. und F.-P. van de Kamp-Münster (Westf.), **Die Trennung von Zuckergemischen durch kombinierte Elektrophorese und Papierchromatographie.** (Angew. Chem. **64**, 607, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Gemische von Zuckern werden als Borsäurekomplexe am Papier absteigend chromatographiert und gleichzeitig einem horizontalen elektrischen Feld ausgesetzt. Dabei wurden etwa 23 Fraktionen, die durch ihre Wanderungsgeschwindigkeit differieren, erhalten. Mit dieser Vorrichtung konnten bis zu 60 mg Substanz pro Tag aufgetrennt werden. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird an einer Auffraktionierung eines Zuckergemisches sowie an einer Trennung der im Inulin enthaltenen Glukose und Fruktose gezeigt.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Kegeles, G.-Worchester, Mass. (USA), **Eine Methode zur Bildung einer scharfen Grenzfläche bei Sedimentationsversuchen.** (J. Am. Soc. **74**, 5532, 1952). (2 S.)

Bei kleinen Molekeln liefert die einfache Unterschichtung der schweren unter die leichtere Lösung wegen der großen Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Sedimentationsgeschwindigkeit nur sehr diffuse Grenzflächen. Verf. beschreibt die Anwendung des Fließverfahrens von Kahn und Polson bzw. Svensson zum Schärfen der Grenzfläche auf Sedimentationsuntersuchungen in der Ultrazentrifuge. Das Verfahren kann auch für die Bestimmung der Verteilung der Sedimentationskonstante von Makromolekeln auf Grund der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Grenzfläche sowie zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten (differentielle Sedimentation) herangezogen werden.

E. Krücke (Marburg/L.)

Lüderitz, O. und O. Westphal-Säckingen (Baden) und Bern, **Qualitative und quantitative papierchromatographische Bestimmung der Zuckerbausteine eines hochgereinigten Polysaccharid-Pyrogens aus Colibakterien.** (Z. Naturforsch. **7b**, 548, 1952). (7 S.)

An der neben Lipoiden zu 74% phosphorylierten Polysaccharidkomponente des Pyrogens werden im Hydrolysat, meist mittels der Reaktion mit Triphenyltetrazoliumchlorid (Wallenfels, Naturwiss. **37**, 491, 1950), quantitativ die Anteile an Rhamnose $\gg$ Xylose-Glukose $>$ Galaktose und anderen bestimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolff, O.-Berlin, **Aufbau und Wirkungsweise des Siemens-Beschallgeräts zur Herstellung elektronenmikroskopischer Präparate.** (Z. wiss. Mikroskopie **61**, 180, 1952). (4 S.)

Das einfache Beschallgerät hat sich sowohl für die elektronenmikroskopische Präparationstechnik als auch für biologische Untersuchungen über die Schallwirkung ausgezeichnet bewährt. Insbesondere lassen sich mit dem Gerät Faserschnitte leicht in Fibrillen aufspalten, Gele verflüssigen, Suspensionen und Emulsionen gleichmäßig verteilen, rote Blutkörperchen hämolysieren, Bakterien zerstören, Viren mehr oder weniger weit inaktivieren usw. Als Anwendungsbeispiel wird die Verminderung der Anzahl lebender Keime in einer Aufschwemmung von Bacterium coli angeführt. Die Keimzahl ist in Abhängigkeit von der Beschallzeit aufgetragen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Thomsen, G.-Mainz, **Die Bindung von Quecksilber an verschiedene reine und elektrophoretisch auf Filtrierpapier getrennte Serumproteine.** (Naturwiss. **39**, 451, 1952). (2 S.)

Die Erwartung, durch Bindung von radioaktivem Hg an verschiedene Proteine eine der Farbstoffaufnahme entsprechende papierchromatographische Methode zu finden, hat sich nicht erfüllt, doch sind interessante Ergebnisse über die unterschiedliche Bindungsfähigkeit der untersuchten Proteine erhalten worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bode, F., H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres-Frankfurt a. M., **Eine einfache quantitative Bestimmung von Aminosäuren im Papierchromatogramm.** (Naturwiss. **39**, 524, 1952). (2 S.)

Empfohlen wird die zur Konservierung ninhydringefärbter Chromatogramme eingeführte Anwendung der Reaktion T. Wielands und E. Kawerans (Nature **168**, 4263, 1951). Es werden also die Cu-Komplexe der einzelnen Aminosäuren (Leucin, Alanin, Glykokoll, Glutaminsäure, Histidin, Prolin, Cystein, Tyrosin, Valin, Serin), die mit Ninhydrin in Reaktion getreten sind, zu quantitativer Bestimmung herangezogen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bockemüller, W. und R. Rebling-Frankfurt/M., **Apparatur für präparative Elektrophorese.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 617, 1952). (3 S.)

Bei der Elektrophorese nach Tiselius wandern lange Säulen der Gemischbestandteile im U-Rohr, ohne sich vollständig in reine Fraktionen aufzuteilen. Wird dagegen ähnlich der Papierelektrophorese eine kurze Säule des Substanzgemisches durch eine Zellulosesäule bewegt, so tritt eine Aufteilung der Mischung in einzelne Komponenten verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit ein. Die Apparatur besteht aus einem Plexiglasrohr, welches durch eine Glasfritte abgeteilt ist in die Füllkammer für das Substanzgemisch und in die Aufteilungskammer, in welche der Filtrierpapierbrei eingefüllt wird; die Füllkammer ist mit einer Zellophanmembran abgeschlossen. 4 ml dialysiertes, normales Humanserum mit einem Eiweißgehalt von 5,53% werden in dieser Apparatur in Veronal-Veronalnatriumpuffer von p_H 8,6 bei einer Feldstärke von 2,75 V/cm und einer Stromstärke von 40 mA in 28 Stunden mit einer Gesamtausbeute von 57,7% in die bekannten Serumkomponenten Albumin, α_1-, α_2-, β- und γ-Globulin aufgeteilt, welche sich in der Papierelektrophorese als einheitlich erwiesen. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt, der Temperaturanstieg im Inneren der Elektrophoresesäule kann vernachlässigt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Peterson, D. H. und L. M. Reineke-Kalamazoo, Michigan, **Eine papierchromatographische Technik und ihre Anwendung zum Studium neuer Antibiotika.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 3598, 1950). ($3^3/_4$ S.)

In den meisten Kulturen bilden sich mehr als ein Antibiotikum. Zur Identifizierung einzelner Antibiotika der verschiedenen Streptomyceskulturen wurde die Papierchromatographie herangezogen. Die beste Aufteilung wurde von salzfreien Kulturfiltraten und unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure in wassergesättigtem n-Butanol mit der absteigenden Technik erreicht. So konnten Streptomycin, Dihydrostreptomycin, Streptothricin, Neomycin-A-sulfat und ein noch nicht näher identifiziertes Antibiotikum des Streptomycinkomplexes voneinander getrennt werden. Jedes dieser Antibiotika bildet in Gegenwart eines oder mehrerer anorganischer Salze zwei verschiedene Zonen. Der Einfluß der Temperatur war gering.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Davies, C. W., R. B. Hughes und S. M. Partridge-Cambridge, **Aminosäurentrennungen mit Hilfe eines stark basischen Harzes.** (J. Chem. Soc. September 1950 2285). ($1^1/_2$ S.)

Ionenaustauscherharze von stark saurem Typ sind schon früher für die Fraktionierung von Aminosäuregemischen mit Erfolg verwendet worden. Auch stark basische Austauscherharze eignen sich zur Auftrennung, wie mit Mischungen von Leucin-Glutaminsäure und Leucin-Methionin an einer Dowex-2-Säule (250 bis 500 mesh) gezeigt wurde.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

French, R. J., Boreham Wood/Herts. (England), **Die Beständigkeit von Schaumlöschmitteln gegenüber Wärmestrahlung.** (J. Appl. Chem. **2**, 60, 1952). (4 S.)

Es werden Versuche beschrieben, um eine Kenngröße von Schaumlöschmitteln bezüglich deren Beständigkeit gegenüber Wärmestrahlung zu bestimmen. Diese Größe hängt von der Strahlungsintensität, dem Ausdehnungskoeffizienten und der Endscherungsfestigkeit ab und ergibt sich annähernd proportional dem Wassergehalt des Schaumes. Optimale Beständigkeit gegenüber der Wärmestrahlung erhält man mit einem Schaum geringer Ausdehnung und hoher Endscherungsfestigkeit.

E. Krücke (Marburg/L.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Cross, C. A. und H. Ryder, Northwich (England), **Der Zusammenhang zwischen der Erniedrigung des Flüssigkeitsspiegels und der Strömungsgeschwindigkeit von Luftblasen in Wasser.** (J. Appl. Chem. **2**, 51, 1952). ($9^3/_4$ S.)

Wenn Luft durch einen vertikalen Schlitz in einen mit Wasser gefüllten Behälter strömt, sinkt der Wasserspiegel auf der Lufteinlaßseite. Der Zusammenhang zwischen dieser von der oberen Kante des Schlitzes gemessenen Niveauverringerung H und der Strömungsgeschwindigkeit der Luft wird untersucht. Es werden etwa 300 Messungen mit Luftgeschwindigkeiten zwischen 0,3 cm^3/min bis 22500 cm^3/min mit einem rechteckigen und einem dreieckigen Schlitz gemacht. Die Messungen lassen sich nur dann mit der einfachen hydrodynamischen Theorie (Rogers und Thiele, 1934) wiedergeben, wenn man unterhalb einer kritischen Luftgeschwindigkeit Oberflächenspannungseffekte mit berücksichtigt. Bei einem rechteckigen Schlitz ist die Luftgeschwindigkeit proportional $H^3/_2$, bei einem dreieckigen Schlitz proportional $H^5/_2$. Die theoretischen Exponenten 3/2 bzw. 5/2 konnten innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden.

E. Krücke (Marburg/L.)

Morris, T. M.-Rolla, Mo., **Messung und Bestimmung der Flotationsgeschwindigkeit als eine Funktion der Teilchengröße.** (Mining Engineer **1952**, 794). (5 S.)

An Beispielen von Konzentraten der Tenessee Copper Co., enthaltend Pyrit, Pyrrhotin und metallisches Kupfer, wird gezeigt, daß die maximale Flotationsgeschwindigkeit in mittleren Korngrößegebieten erreicht wird und daß sie nach größeren und kleineren Korngrößen zu abnimmt. Die Flotationsgeschwindigkeitskonstante K errechnet sich nach $K = l/t\, ln\, C_0 - x/C_1 - x$, wobei C_0 die ursprüngliche, C_1 die nach der Zeit t erhaltene Konzentration und x die Menge des Unflotierbaren bedeutet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lecuona, P. L.-Madrid, **Die elektrostatische Gasreinigung** (ETZ **B 4**, 289, 1952). ($2^1/_2$ S.)

In kurzen Zügen wird ein zusammenhängender Überblick über die verschiedenen Verfahren der elektrischen Gasreinigung gegeben, nach denen Gase, die wertvolle oder gesundheitsschädliche Stoffe in fester oder flüssiger Form enthalten, behandelt werden.

F. Peters (Hagen)

Meinecke, E.-Eisern (Krs. Siegen), **Untersuchungen über die Einsatzmöglichkeit neuartiger Zerkleinerungsmaschinen bei der Aufbereitung von Siegerländer Spateisenstein.** (Erzmetall **5**, 314, 1952). (5 S.)

Infolge noch bestehender Mängel bei der Zerkleinerung des Grubenhaufwerks und von Rost II wurden in Siegerländer Aufbereitungen Untersuchungen vorgenommen, um den Feinspat- und Schlammanfall zu verringern und die Zerkleinerungsarbeit beim Rost II durch den Einsatz neuartiger Maschinen wirtschaftlicher zu gestalten. Zerkleinerungsversuche mit dem Schlagbrecher der Fa. Stahlbau Rheinhausen an Rohspat ließen diesen auf Grund der geringen Feinguterzeugung als Vorbrecher geeignet erscheinen. Prallmühlen der Fa. Hazemag erwiesen sich bei der Zerkleinerung von Rost II allen anderen eingesetzten Zerkleinerungsmaschinen in aufbereitungstechnischer, maschineller und wirtschaftlicher Hinsicht überlegen.

F. Peters (Hagen)

Perner, E.-Münster, **Über die Veränderungen der Struktur und des Chemismus der Zelleinschlüsse bei der Homogenisation lebender Gewebe.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 235, 1952). (4 S.)

Die Homogenisate pflanzlicher Zellen erfahren selbst bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßnahmen starke kolloidphysikalische Veränderungen (Quellungszustand, Dispersitätsgrad, Entmischung und Koazervation, Autolysen, Abnahme des Phasenkontrasts und der Färbbarkeit mit Rhodamin B, Säurefuchsin usw.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Eicke, R.-Berlin, **Neues über die Feinstruktur der Zellwand verkieselter Hölzer.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 246, 1952). (3 S., 2 Taf.)

Nach licht- und elektronenoptischen Untersuchungen von Glyptostrobus muß die Kieselsäure die Zellwand wie ein Farbstoff durchtränkt haben. Die mit dem Übergang Opal—Chalcedon einhergehende Wasserabgabe und kristalline Umordnung unter Volumverminderung hat die leptonische Struktur dennoch erhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 9 *März 1953*

Tagungen und Kongresse

Die diesjährige Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft findet am 19.–20. September 1953 in Hamburg statt im Anschluß an die Tagung der Gesellschaft deutscher Chemiker und der Bunsen-Gesellschaft.

Der Arbeits-Ausschuß VDI „Rheologie" (Obmann Prof. Dr. Kroepelin, Braunschweig) hielt eine interne Arbeitssitzung am 9. und 10. 3. 1953 in Bad Meinberg bei Horn im Teutoburger Wald ab.

Der Deutsche Beton-Verein hält seine Hauptversammlung ab vom 15.–17. 4. 53 in Stuttgart.

Die Faraday-Society hält eine Tagung über The Equilibrium Properties of Solutions of Non-Electrolytes vom 16.–18. 4. 53 in London.

Die Arbeits-Gemeinschaft Getreideforschung plant in diesem Jahre folgende Tagungen: Vom 21.–23. 4. 53 eine Stärke-Tagung, vom 27.–29. 5. 53 eine Getreide-Chemiker-Tagung, vom 23.–25. 6. 53 eine Müllerei-Tagung und vom 8.–10. 9. 53 eine Bäckerei-Tagung. Näheres wird noch bekanntgegeben.

Die Nordwestdeutsche Physikalische Gesellschaft hält eine Tagung vom 25.–29. 4. 53 in Bad Salzuflen ab.

Die Gesellschaft deutscher Chemiker veranstaltet eine Chemie-Dozententagung vom 30. 4.–2. 5. 53 in Aachen.

Der Verein der Textilchemiker und Coloristen hält seine Hauptversammlung vom 1.–3. 5. 53 in Bad Kissingen ab.

Das Deutsche Museum München, feiert am 6.–7. 5. 53 sein 50-jähriges Jubiläum.

Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft hält ihre Kautschuk-Tagung vom 7.–9. 5. 53 in Goslar ab.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft hält ihre Hauptversammlung ab vom 14.–17. 5. 53 in Duisburg über das Hauptthema: „Physikalisch-Chemische Grundlagen der Reaktionsführung."

Der I. Deutsche Aerosol-Kongreß findet vom 20.–22. 5. 53 in Bonn statt. Anfragen beim Kuratorium Starnberg am See, Schließfach 57.

Die Oil and Colour Chemists Association hält eine Tagung über Optical Properties of Films of Surface Coating Materials ab vom 2.–6. 6. 53 in Eastburne in England.

Der Verein Deutscher Emailfachleute hält eine Emailtechnische Tagung ab vom 11.–14. 6. 53 in Boppard am Rhein.

Der Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure hält seine Hauptversammlung ab vom 14.–17. 7. 1953 in Bad Kissingen.

Die Britische Gesellschaft für Rheologie und der Internationale Rat der wissenschaftlichen Verbände veranstaltet den 2. Internationalen Kongreß für Rheologie am 26.–31. 7. 53 in Oxford, auf dem neben zahlreichen Kurzreferaten 7 Hauptvorträge gehalten werden. Zum Hauptvortrage deutscherseits wurde F. H. Müller, Marburg/L., aufgefordert.

Im Juli 1953 findet in Venedig eine internationale glastechnische Tagung statt.

Die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie veranstaltet eine Kunststoff-Tagung vom 7.–9. 10. 53 in Hamburg.

Die Jahreshauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie findet vom 23.–25. 9. 53 nicht in Bad Ems sondern in Goslar statt.

Im Rahmen der gemeinsamen deutsch-österreichischen Haupttagung (deutscherseits Verband der deutschen Physikalischen Gesellschaften) vom 19.–24. 9. 53 in Innsbruck, wird von der Fachgruppe: „Physik der Hochpolymeren" (Obmann: Prof. F. H. Müller, Marburg/L.) erstmals eine Teilveranstaltung durchgeführt.

Am 29. und 30. 9. 53 hält der Fachausschuß „Verfahrenstechnik" VDI seine große öffentliche Jahrestagung in Karlsruhe ab.

Die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft hält eine Vortragstagung vom 25.–30. 10. 53 in Frankfurt am Main ab.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Berufen

Prof. Dr. L. Ebert, Universität Wien, wurde zum Mitglied des ständigen Ausschusses der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie ernannt.

Dr. K. Hamann, Leiter des wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums der Farbwerke Bayer, Werk Uerdingen, hat einen Ruf als Ordinarius für Chemische Technologie an die Technische Hochschule Stuttgart angenommen.

Prof. Dr. R. Klar, Universität Frankfurt wurde für das WS beauftragt, die Chemische Technologie an der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen zu vertreten.

Direktor Dr. A. Stieglitz, Leiter der Forschung der Farbwerke Hoechst erhielt einen Lehrauftrag für organisch-chemische Technologie an der Universität Mainz.

Privatdozent Dr. K. Wallenfels von der Firma C. F. Boehringer u. Söhne GmbH. hat sich zum Privatdozenten für Biochemie an die Universität München umhabilitiert.

Prof. Dr. R. Wizinger, Basel, erhielt einen Ruf als Honorarprofessor an die Universität Freiburg im Breisgau.

Ehrungen

Dr. Waldemar Braun, Vorsitzender des Vorstandes der Firma Hartmann u. Braun, Frankfurt/Main, wurde das Großkreuz des Bundesverdienstordens verliehen.

Dr. H. Bretschneider, Senator, geschäftsführendes Vorstandsmitglied der DECHEMA, Frankfurt am Main, Prof. Dr. A. Demnitz, Behring-Werke Marburg, Prof. Dr. G. Erhart, Farbwerke Hoechst, Dr. E. Möhn, ebendort, Dr. H. Popp, Frankfurt/Main, Generaldirektor Dr. H. Schlosser, Degussa, Frankfurt/Main, Max H. Schmid, Vorsitzender des Vorstandes der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Wiesbaden, Dr. K. Weil, Vorstandsmitglied der Farbwerke Hoechst, Prof. Dr. W. Zerweck, Leiter der wissenschaftlichen Laboratorien der Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main, wurde das Bundesverdienstkreuz verliehen.

Geburtstage

I. Cserny, Betriebsdirektor und Vorstandsmitglied der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich feierte am 15. 1. 53 sein 25-jähriges Betriebsjubiläum.

Prof. Dr. Dr. phil. h. c. Dr. med. h. c. H. v. Euler-Chelpin, Stockholm, vollendete am 15. 2. 53 sein 80. Lebensjahr.

Prof. Dr. J. A. Hedvall, Göteborg, Direktor des Instituts für angewandte Chemie und Silikatforschung vollendete am 18. 1. 53 sein 65. Lebensjahr.

Dr. Reinhard Heraeus, Geschäftsführer der Firma W. C. Heraeus, Hanau/Main, feierte am 23. 1. 53 seinen 50. Geburtstag.

Die Farbwerke Hoechst vorm. Meister, Lucius und Brüning konnten am 4. 1. 53 ihr 90-jähriges Firmenjubiläum feiern.

Prof. Dr. W. Kossel, Tübingen, feierte am 4. 1. 53 seinen 65. Geburtstag.

Neue Mitglieder

Dr.-Ing. Richard Bartuneck, Randerath/Aachen, Heerweg 28.

Dr. phil. Willy Becher, Darmstadt 2/Grube Messel, Wohnhaus 2.

Max G. Becker, Ingolstadt-Ebenhausen, Nr. 121.

Behring Werke AG., Marburg/Lahn.

Aktiengesellschaft für Chemische Industrie, Direktor Dr. Manfred Müller, Gelsenkirchen, Uechting Str. 70.

Dr.-Ing. E. Berkenfeld, Patentanwalt, Köln-Lindenthal, Universitätsstr. 31.

Deutsche Gesellschaft für Lackforschung e. V., Gießen Postfach.

Prof. Dr. John Eggert, Zollikon/Zürich, Höhestraße 46.

Prof. Dr. Walter Fuchs, Direktor, Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule Aachen.

Prof. Dr. Ole Lamm, Stockholm 70, Schweden, Physikalisch-chemisches Institut, K. Technische Hochschule.

Mimosa-GmbH. Kiel Tannenberg, Projensdorfer Straße 324.

Staatl. Moor-Versuchsstation in Bremen, Direktor Dr. W. Baden, Bremen, Friedrich-Mißler-Straße 44.

Prof. Dr. med. Hans Netter, Direktor, Institut für Physiologische Chemie der Universität, Kiel, Waitzstr. 4.

VEB Schimmel VVB. organ. chem. Industrie, Miltitz/Leipzig.

Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 27, Abekenstr. 6.

Prof. Dr. Josef Speck, Direktor, Zoologisches Institut der Universität, Rostock.

Dr. h. c. Theodor Steinkopff, Verlag, Dresden A 53, Loschwitzer Str. 32. Mitbegründer und langjähriger Schatzmeister der Kolloid-Gesellschaft.

Universitätsbibliothek Heidelberg.

Vyzkumny Ustav Cukrovarnicky, Praha-Modrany, Masarykova 76.

Privatdozent Dr. Helmut Zahn, Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Keplerstr. 55.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Prof. Dr. H. Thiele

Einführung in die Stöchiometrie

Von

Dr. Paul Nylen
Professor d. Techn. Hochschule
Stockholm

Dr. Nils Wigren
Rektor d. Staatl. Gymnasiums
Visby

5. und 6. durchgesehene und vermehrte Auflage

XII, 218 Seiten, 2 Abb. mit 535 Aufgaben und Lösungen
mit einsteckbarer vierstelliger Logarithmentafel (1952).
Preis: Karton. DM 12,—

Die vorliegende Veröffentlichung ist eine Neuauflage des schwedischen Buches „Elementära Kemiska Räkneuppgifter". Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen Erläuterung derjenigen Begriffe und Gesetze, auf welche sich die Lösung der zugehörigen Aufgaben gründet; im Anschluß daran werden durch die Behandlung typischer Beispiele diese Begriffe und Gesetze dem Verständnis näher gebracht. An Hand von Aufgaben, deren Lösungen auf den letzten Seiten des Buches angegeben sind, kann der Lernende in der Bearbeitung ähnlicher Probleme noch weitere Übung erlangen. Dieses Lehrbuch des elementaren chemischen Rechnens kann allen Hochschulstudierenden der ersten Semester, Chemotechnikern und Laboranten wärmstens empfohlen werden; die klare und pädagogisch sehr geschickte Darstellung ermöglicht ein instruktives und gleichzeitig intensives Bekanntwerden mit den wichtigsten chemischen Grundgesetzen.

Zeitschrift für Naturforschung

Aus dem Inhalt:

Atomgewichtstabelle — **Drei Grundgesetze der Stöchiometrie — Aufstellung chemischer Reaktionsformeln — Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel — Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung — Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen — Die Gasgesetze;** Gasgemische, Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Gasgesetze, Thermische Dissoziation — **Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen — Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente — Der Gehalt von Lösungen — Maßanalyse (Volumetrie);** Neutralisationsmethoden, Oxydations- und Reduktionsmethoden — **Osmotischer Druck;** Dampfdruckerniederung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniederung, Elektrolytische Dissoziation—**Elementaranalyse – Indirekte Analyse – Gasanalyse—Massenwirkungsgesetz;** Elektrolytische Dissoziation, Verteilungssatz — **Elektrochemie,** Faradays elektrolytisches Gesetz, Elektrolytische Leitfähigkeit, Überführungszahl, Elektrodenpotentiale — **Thermochemie,** Reaktionswärme bei konstantem Volumen, Reaktionswärme bei konstantem Druck, Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturänderung — Antworten und Anweisungen — Register für die Nummern gewählter Aufgaben – Stichwortverzeichnis— Vierstellige Logarithmentafel.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

INHALTS-VERZEICHNIS

Heft 1 (April 1953)

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Wintgen, R. und H. Duyster, Der Gültigkeitsbereich von Zsigmondys Keimmethode zur Herstellung von Goldsolen abgestufter Teilchengröße 1

Aus dem Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison (Frankreich)

Hugel, G., Viskosität und Struktur organischer Verbindungen (mit 4 Abb.) 4

Aus dem physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen

Pawlowski, J., Rheologische Vorgänge als ein mechanisch-thermodynamisches Problem . 11

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lórand Universität Budapest

László, Z., Zur Elektroosmose im Wechselfeld, IV. Mitteilung (mit 2 Abb.) 18

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Debrecen (Ungarn)

Imre, L., Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktions-Kinetik [I. Teil: Kinetik der Ausfällung von Ionen an kristallinen Oberflächen] (mit 4 Abb.) 21

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für Bodenkunde, Gießen

Lüttmer, J. H., Zur Schlickbildung im Mündungsgebiet der Ems 38

Aus dem chemischen Institut der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka (Japan)

Tyuzyo, Kiyosi, Über die Berechnung des Assoziationsgrades flüssiger Verbindungen aus Viskositäten (mit 1 Abb.) 40

Patentberichte

Waeser, B. (Elmshorn), Ionenaustauscher . 41

Berichtigung

Treiber, E. (Graz), Die Lichtabsorption der Zellulose und ihrer Derivate, Kolloid-Zeitschrift **130**, 39 (1953) 64

Bücherbesprechungen

Stuart, H. A. (Hannover), Die Struktur des freien Moleküls 46

Langenbeck, W. (Halle), Lehrbuch der organischen Chemie 47

Ebert, H. (Braunschweig), Physikalisches Taschenbuch 47

Angerer, E. v., Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen 47

Edlbacher, S. u. F. Leuthardt (Zürich), Lehrbuch der physiologischen Chemie 48

Electrochimiques, Comptes Rendus de la IIIe Réunion, Bern 1951 48

Block, R. J., R. Le Strange und G. Zweig, PaperChromatography. A LaboratoryManual 48

Schaeffer, A. (Hofheim), Die Entwicklung der künstlichen organischen Farbstoffe . . . 49

Häussler, F. W. (Dresden), Reversible Zähigkeitsänderungen von Schmierflüssigkeiten bei mechanischer Beanspruchung 49

Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen 49

Küster, E. (Gießen), Die Pflanzenzelle . . 49

Patterson, A. M. (Kenia, Ohio), A German-English Dictionary for Chemists 49

Referate 50

Heft 2 (Mai 1953)

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Mechanik, Technische Hochschule Aachen

Schulz-Grunow, F. und H. Weymann, Neue Methoden zur Messung von Fließkurven und Relaxationszeiten an Rohr- und Rotationsviskosimetern und Diskussion des Prandtlschen Gesetzes an Hand experimenteller Untersuchungen (mit 10 Abb.) . 61

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen
Tillmann, W., Zur Berechnung von einfachen Strömungen normal-zäher Stoffe (mit 12 Abb.) 66

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abteilung Reibungsforschung, Göttingen
Kochanowsky, W., Die Druckabhängigkeit der Viskosität und ihre Auswirkung auf die Schmierung von Gleitflächen (mit 7 Abb.) 74

Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode
Mewes, E., Untersuchungen von Fließeigenschaften mit einfachen mechanischen Modellen (mit 19 Abb.) 84

Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung, Braunschweig-Völkenrode
Söhne, W., Druckverteilung im Ackerboden und Verformbarkeit des Ackerbodens (mit 14 Abb.) 89

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf
Lange, H., Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze (mit 9 Abb.) 96

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Berlin), Über nichtmetallische Lokalelemente 104

Tagungsberichte

Müller, F. H., (Marburg/L.), Bericht über die Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses Rheologie im Fachausschuß Verfahrenstechnik — Verein Deutscher Ingenieure am 9. und 10. März 1953 in Bad Meinberg . . 105

Eichborn, J. L. v. (z. Zt. Göttingen), Bericht über die 25-jährige Jubiläums-Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure vom 26. bis 27. März 1953 in Essen 107

Bücherbesprechungen

Mahr, C. (Marburg), Anorganisches Grundpraktikum 109
Frost, A. A., und R. G. Pearson (London), Kinetics and Mechanism 109
Prigge, R. (Frankfurt/Main), Arbeiten aus dem Paul-Ehrlich-Institut, dem Georg-Speyer-Haus und dem Ferdinand-Blum-Institut zu Frankfurt a. M. 110

Referate 110

Heft 3 (Juni 1953)

Originalarbeiten

Programm der 16. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft 125

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover
Scheele, W. und A. Hartmann, Über die Assoziation von Sulfamiden in Benzol und Naphthalin (mit 4 Abb.) 126

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
Ehlers, J. F., Harzbasen bei der Harzbildung aus Phenol und Formaldehyd (mit 14 Abb.) 137

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
Ehlers, J. F., Harzbasen bei der Härtung von Phenol-Formaldehyd-Harzen (mit 8 Abb.) 145

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Staublabor)
Miller, L., Untersuchungen über den Kanteneinfluß bei der Adsorption an Quarz (mit 3 Abb.) 154

Rust, H. H. (Hamburg), Über den Einfluß des Grenzflächenverhaltens bei der Erzeugung von Schallimpulsen mit ferromagnetischen Sedimenten (mit 2 Abb.) 158

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro (Brasilien)
Gross, B., Rheologische Verteilungsfunktionen (mit 6 Abb.) 161

Wissenschaftliche Kurzberichte

Katsurai, T. und H. Mikawa (Tokyo/Japan), Phasenmikroskopische Studien über das Verhalten von auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Teilchen (mit 4 Abb.) . . 168

Tagungsberichte

Rüggeberg, H. (Hamburg), Bericht über die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 21.—23. April 1953 in Detmold 170

Bücherbesprechungen

Voet-Borger, A. (Texas), Ink and Paper in the Printing Process 171

Referate 171

Autorenregister 178

Sachregister 186

ED IN STACKS